Série A. N° 3853
N° d'ordre : 4704

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

Le Grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Thoai NGUYEN
Ingénieur E. N. S. C. P.

1re THÈSE

RÉDUCTION DUPLICATIVE DE LA BUTYLIDÈNE ACÉTONE.
ÉTUDE DES STRUCTURES ET DES ISOMÉRISATIONS
DES PRODUITS OBTENUS

2e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le Avril 1962 devant la Commission d'examen

MM. WIEMANN, *Président*
FREYMANN, M. JULIA } *Examinateurs*

Série A. N° 3853
N° d'ordre : 4704

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

Le Grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Thoai NGUYEN
Ingénieur E. N. S. C. P.

1re THÈSE

RÉDUCTION DUPLICATIVE DE LA BUTYLIDÈNE ACÉTONE.
ÉTUDE DES STRUCTURES ET DES ISOMÉRISATIONS
DES PRODUITS OBTENUS

2e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le Avril 1962 devant la Commission d'examen

MM. WIEMANN, *Président*
FREYMANN, M. JULIA } *Examinateurs*

R. U.G.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen. . . . . M. ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés.
PREVOST	T	Chimie organique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristal.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie Vég. (Orsay)
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie Animale (S.P.C.N.).
CHRETIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIERE	T	Géologie S.P.C.N. et sédimentaire.
GAUTHERET	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
LUCAS R.	T	Recherches Physiques.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique exp. des Fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HERITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
GLANGEAUD	T	Géographie phys. et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Tech. Mathématique de la Physique.
ROCH	T	Géologie.
SCATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratig.
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des Nombres.
QUELET	T	Chimie Organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et struc.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories Physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallog.
J.-P. MATHIEU	T	Physique (Optique).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN	T	Biologie Végétale marine.
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathémat.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et Intégral.
CHOUARD	T	Physiologie Végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul diff. et Intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BENARD	T	Chimie Minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUE	T	Statistiques Mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie Végétale.
MARECHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories Chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutri.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie Algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Electronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).

ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LEVY	T	Physique théorique des htes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY		Biologie Végétale (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécanique théorique des Fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrégation).
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité.
DUBOIS J.-E.	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Energétique générale.
ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER		Physiologie comparée.
CAMUS		Physiologie Végétale (B.M.P.V.).
CASTAING	T	Physique (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallog.
MOYSE	T	Physiologie Végétale (Orsay).
NOIROT		Evolution des Etres Org.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie théorique.
TEILLAC	T	Physique Nucléaire et Radioactivité.
TONNELAT	T	Biologie Physico-chimique.
VILLE	T	Econométrie.
WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches Physiques.
GUINOCHET	T	Biologie Végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle FOURCROY		Biologie Végétale (S.P.C.N.).
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
Mlle VEIL		Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique Physique et Expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires.
BROCHARD	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques (M.P.C.) (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie phys. et Géol. dynamique.
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
LUCAS G.	T	Goélogie.
ALLARD	T	Chimie Physique.
BERTHELOT	T	Phys. fondamentale des Htes Energies (Orsay)
BRICART	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD		Psychophysiologie.
FRIEDEL		Physique des Solides (Orsay).
M. JULIA		Etudes des Moléculaires naturelles complexes.
LENDER	T	Biologie Animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT		Physico-chimie des radio-éléments.
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiologie Animale (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAISSINSKY	T	Radiochimie.
LEMÉE	T	Physiologie Végétale (B.M.P.V.) (Orsay).
GUERIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
CHATELET M.		Chimie (P.C.B.).
JEAN	T	Physique Nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.) (Orsay).
MICHEL L.		Phys. Théorique des Hautes Energies (Orsay).
BERGERARD		Zoologie (Orsay).
BERTEIN		Electronique (Orsay).
BOUISSIERES		Chimie des Radioéléments (Orsay).
Mme COUTURE		Thermodynamique et Mécanique Physique.
ELLENBERGER		Géologie appliquée sur le terrain.
FRANC		Biologie Animale (P.C.B.).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI		Physiologie générale.
ACHER		Chimie Biolog. (Orsay).
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).
BLAMONT		Géophysique Ionosphère.
BOURREAU		Botanique.
CURIE D .		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA		Géologie.
FREON	T	Chimie organique (Orsay).
HELLER		Physiologie végétale.
TORTRAT		Calcul des Probabilités.
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie Théorique et à la Physique Nucléaire.
COMOLET		Mécanique des Fluides.
CORABŒUF		Physiologie Animale.
DELLOUE		Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie Animale (P.C.B.).
JULLIEN J.		Chimie (P.C.B.).
MALGRANGE		Technique Mathématique de la Physique.
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE		Physique (E.N.S.) (Orsay).

Secrétaire Général . . . . R. POULLAIN

A MON MAÎTRE ,

Monsieur J. WIEMANN ,

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Hommage de ma profonde gratitude.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538128_0024

A MON PERE ,

En témoignage d'affection

et de gratitude.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Structurale de la Faculté des Sciences de Paris, sous la direction de Monsieur le Professeur WIEMANN. Je suis heureux de pourvoir exprimer ma profonde gratitude à mon Maître, Monsieur le Professeur WIEMANN, pour toutes les preuves de confiance et de bienveillance qu'il m'a prodiguées, ainsi que pour ses encouragements et ses conseils éclairés.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur KIRRMANN, Directeur des Laboratoires de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, pour m'avoir admis dans son Etablissement où j'ai pu préparer la majeure partie de ce travail dans de meilleures conditions, et où j'ai pu assister à des séances hebdomadaires de séminaire qui m'ont été des plus profitables.

Je prie Monsieur le Professeur JULIA de bien vouloir trouver ici l'assurance de mes remerciements pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail, et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de l'examiner.

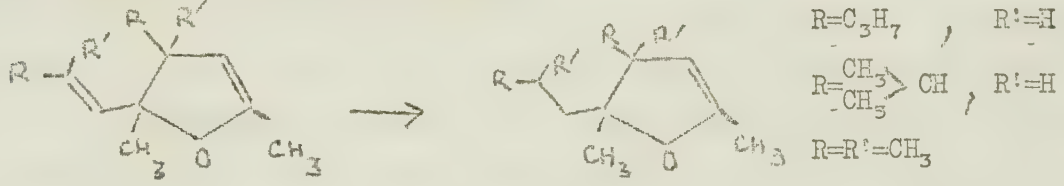
Je remercie également Monsieur le Professeur FREYMANN qui a bien voulu juger ce travail.

Je tiens à adresser mes sentiments de profonde et affectueuse gratitude à Monsieur le Professeur HAGENMULLER de m'avoir orienté vers la Chimie, et surtout de m'avoir aidé pour que je puisse poursuivre mes travaux de recherche en France, et de m'avoir accordé continuellement son bienveillant soutien.

Mes remerciements vont également aux personnels techniques des services de Microanalyse, de spectrographie infrarouge, ultra-violet, et de chromatographie gazeuse, dont le concours m'a été des plus précieux. Enfin, je remercie mes camarades de Laboratoire pour la cordiale amitié qu'il m'ont toujours témoignée.

I N T R O D U C T I O N

Ce travail comporte quatre parties. La première est consacrée à la réduction duplicative de la butylidène acétone par l'amalgame de sodium et à l'étude des produits duplicatifs obtenus. Dans la deuxième partie, la même étude est faite sur l'isobutylidène acétone. La troisième partie est une étude d'ensemble des réductions duplicatives des deux cétones éthyléniques précédentes à des potentiels différents: réductions par le zinc et l'acide acétique, par le magnésium et l'acide acétique, par l'amalgame de sodium et l'eau. La quatrième partie est consacrée à la préparation des dérivés dihydrofuranniques de type (XXII) à partir des dérivés (I) et à l'étude de leurs isomérisations.



I XXII

L'hydrogénation sélective des produits (I) étant impossible, nous devons préparer les produits (XXII) par une chaîne de réactions, à savoir: hydratation des produits (I) en hydroxytétrahydrofuranniques, hydrogénation hydrogénolysante de ces hydroxyfuranniques en γ glycols secondaires-tertiaires, oxydation chromique en présence de pyridine de ces γ glycols en γ cétols, et déshydratation des γ cétols en produits (XXII).

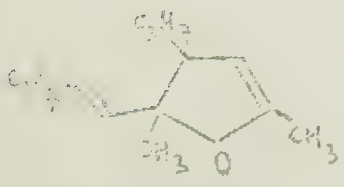
Pour des raisons de continuité, nous avons préféré traiter cette dernière partie avant la troisième, car elle entre dans le cadre des études structurales des produits obtenus, traitées dans les deux premières parties. Pour alléger le texte, nous avons appelé les produits par des chiffres romains. Leurs structures développées sont répertoriées à la fin du chapitre I.

C H A P I T R E I

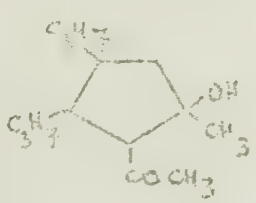
REDUCTION DUPLICATIVE DE LA BUTYLIDENE ACETONE ET ETUDE DES PRODUITS OBTENUS

La butylidène acétone est préparée suivant la méthode douce de R. HEILMANN et G. GAUDEMARIS (1) par la condensation de l'adéhyde n butyrique avec l'acétone, en présence d'une solution de soude à 10%, la température étant maintenue à - 5°. Par cette méthode, ces auteurs ont obtenu une butylidène acétone plus pure que E.N. ECOTT et R.P. LINSTEAD (2) et avec un rendement meilleur. Bernard FURTH (3) a encore amélioré le rendement en opérant dans une solution de potasse méthanolique.

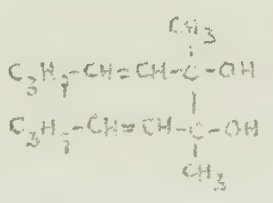
La butylidène acétone réduite par une solution de 0,6 % à 0,8 % d'amalgame de sodium dans le mercure à basse température, donne 20 % d'une fraction de tête composée d'un mélange de butylidène acétone n'ayant pas réagi et de produits de réduction simple, de 20 à 30 % de diméthyl-2-5 n propyl-4 n penténYl-5 dihydro-4-5 furanne (I), et de 50 à 60 % d'un mélange difficilement séparable en produits purs par distillation fractionnée. Par un traitement au réactif T (GIRARD et SANDULESCO) (4) du mélange, on sépare le glycol (III) (10 %) et une fraction cétonique, que trois distillations successives sur une colonne à bande tournante Haage d'environ 50 plateaux théoriques séparent en cétol (II) et en ξ dicétone (IV)



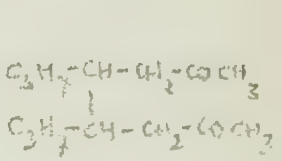
I



II



III



IV

Le cétol (II) possède 4 carbones asymétriques, dont deux identiques. Il pourrait avoir quinze isomères, dont sept couples d'inverses optiques. L'α dicétone (IV) possède deux carbones asymétriques identiques. Il peut lui correspondre trois isomères dont deux iverses optiques. L'existence de ces nombreux isomères explique la difficulté rencontrée dans leur séparation.

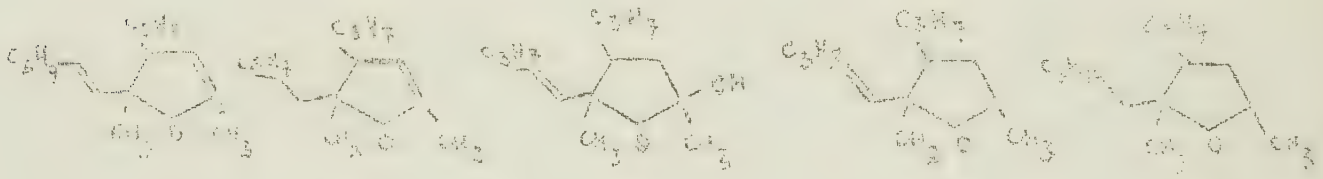
Nous avons effectué ces réductions à des températures différentes. Sur le tableau ci-dessous sont reportés les résultats obtenus dans quelques réductions types :

N°	t°	Quantité	Produits simples	I	III	II et IV	R%	Observations
1	-25°	120g	30%	24,5%	11%	34,5%	87%	Produit→Na Hg
2	- 5°	210	18	28	10	44	90	"
3	5°	250	22,5	21	9,5	47	92	"
4	5°	190	21	23	10	46	87	Na Hg→ produit
5	8-10°	250	18	22	8	52	90	"

A très basse température (-25°), la fraction de tête est beaucoup plus importante qu'aux températures plus élevées. Il y a une température optimale pour l'obtention du dérivé dihydrofurannique (I) - essai n°2 - PAGET a signalé un fait analogue quand il fit des réductions électrolytiques de l'oxyde de mésityle et de l'aldéhyde crotonique à différentes températures (5). D'après les essais n^{os} 3 et 4, on peut indifféremment ajouter la butylidène acétone sur l'amalgame de sodium, ou inversement; les résultats sont à peu près les mêmes.

LE DIMETHYL-2,5 n PROPYL-4 n PENTENYL-5 DIHYDRO-4,5 FURANNE (I)

Le produit (I) E_{13}= 113-114° a pour formule $C_{14}H_{24}O$ et une constante diélectrique faible de 2,77. Il donne en spectrographie infrarouge une bande éthylénique à 1673cm^{-1} F et une bande de déformation à 973cm^{-1} F provenant d'une liaison R-CH=CH-R' trans (6). Il est établi, d'après les résultats obtenus dans ce travail, que les deux liaisons éthyléniques du produit (I) apparaissent au même endroit sur les spectres infrarouges (1673cm^{-1} - 1670cm^{-1}). Bien que la bande soit fine, il n'est pas possible de différencier le moindre décrochement. Ci-dessous sont relevées les bandes observées sur les spectres infrarouges des produits étudiés :

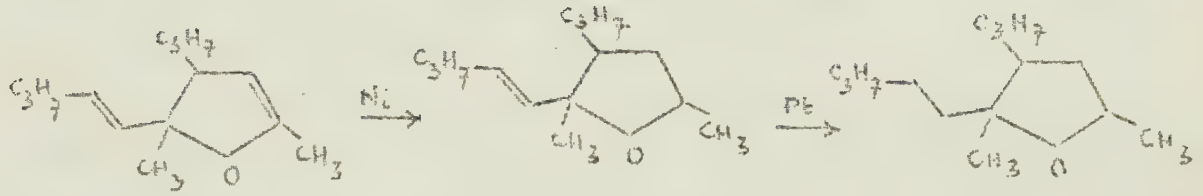


I XXII VII V VI

	I	XXII	VII	V	VI
Bande IR	1673cm^{-1} F	1670cm^{-1} F	1670cm^{-1} F	1675cm^{-1} F	
	973cm^{-1} F		973cm^{-1} F	973cm^{-1} F	Néant

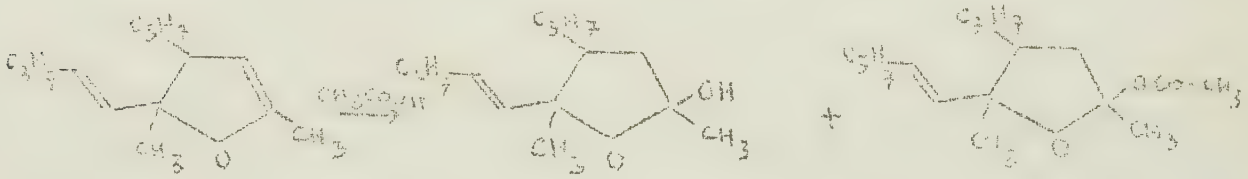
Ce résultat ne paraît pas surprenant car l'abaissement normalement attendu de la liaison éthylénique cyclique est ici compensépar l'apport d'un substituant méthyl en 2 et par le pont oxydique. Il est encore difficile d'évaluer la contribution du cycle furannique. Tout récemment nous avons trouvé la bande éthylénique cyclique à 1714cm^{-1} pour un composé analogue avec deux substituants méthyles en 2,3 (7).

Sur nickel de Raney, le produit (I) absorbe une molécule d'hydrogène et donne le diméthyl-2-5 n propyl-n pentényl-5 tétrahydrofuranne (V); le groupement n pentényl-5 serait protégé par encombrement stérique. Il faut utiliser le platine d'Adams pour hydrogéner complètement la molécule.



I V VI

Par action d'un mélange d'acide acétique et d'acétate de sodium, le produit (I) fixe une molécule d'eau sur la liaison éthylénique cyclique pour donner le diméthyl-2-5 n propyl-4 n penténYl-5 hydroxy-2 tétrahydrofuranne (VII)



I VII VIII

La réaction est due au caractère oxyde vinylique du produit (I). R. PAUL (8) et L.E. SCHNIEPP (9) ont obtenu des hydratations analogues sur des méthyl dihydropyranniques et méthyl dihydrofuranniques.

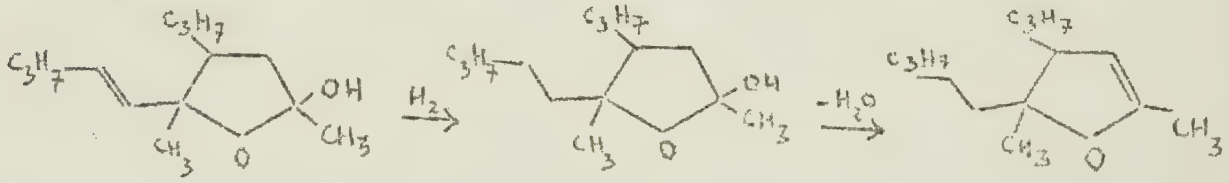
Le produit (VII) est très instable, il se déhydrate lentement au cours de sa distillation; il faut le distiller rapidement sous un vide poussé. Sur le spectre infrarouge, on observe une bande à 3350cm^{-1} M (OH associé), une bande à 1670cm^{-1} M (-CH=CH-), une bande à 973cm^{-1} F (-CH=CH- trans, déformation). Il possède un hydrogène mobile, dosable par la méthode de Zérewitinoff.

On obtient également dans cette réaction une faible quantité d'un acétyl-2 tétrahydrofuranne (VIII) $C_{16}H_{28}O_3$. Spectre infrarouge: 1720cm^{-1} F (>C=O ester), 1675cm^{-1} M (-CH=CH-), 975cm^{-1} (-CH=CH- trans, déformation).

GLACET a obtenu une acétylation semblable des hydroxytétrahydrofuranniques par action de l'acide acétique (10). Il a trouvé des vitesses d'estérification différentes suivant la disposition spatiale du groupement hydroxyle-2 par rapport aux

autres substituants du cycle furannique. R. PAUL et PARISELLE ont obtenu des mono et diacétates d'alcoyle par action de l'anhydride acétique sur les tétrahydrofuranniques (11). Nos produits (VIII) sont obtenus en faible quantité. Nous n'avons pas poussé plus loin leurs études.

Nous avons voulu hydrogéner catalytiquement le groupement pentényl-5 du produit (VII) pour obtenir le produit (IX), et, de là, arriver au produit (XXII) par une déshydratation. Ce serait un moyen simple d'obtenir une hydrogénation sélective de la chaîne pentényl-5 que l'on ne peut pas obtenir par hydrogénation directe du produit (I):

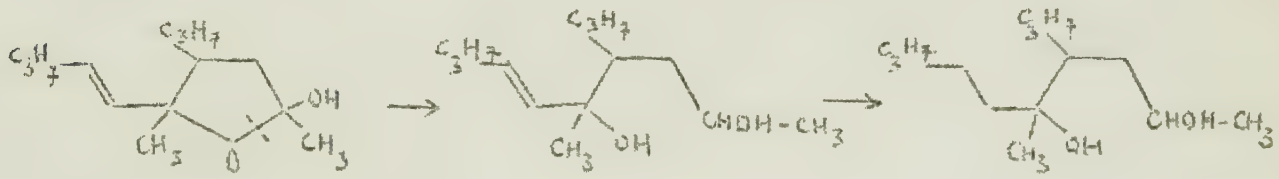


VII IX XXII

Sur le nickel de Raney ou sur le Nickel Platiné, l'hydrogénation du produit (VII) conduit au produit tétrahydrofurannique (V) par absorption d'une molécule d'hydrogène. Sur le Platine d'Adams, on a une absorption de deux molécules d'hydrogène, et le produit hydrogéné est un dérivé tétrahydrofurannique (VI).

Dans chaque cas l'hydrogénation est accompagnée d'une déshydratation du produit (VII). NAHUM et KOLOBIELSKI ont signalé un fait analogue (12). Pour protéger le groupement hydroxyle nous devons opérer en solution alcaline. En plus d'une stabilisation de l'hémiacétal (VII), le milieu alcalin présente encore l'avantage d'activer les catalyseurs (13).

Sur le Nickel de Raney, pendant cinq heures en présence d'une solution de soude alcoolique 0,5N et à 65°, le produit (VII) subit une hydrogénolyse en γ glycol (X).



VII X XI

Ces hydrogénolyses des dérivés tétrahydrofuranniques ont été signalées par R. PAUL et H. ADKINS (14).

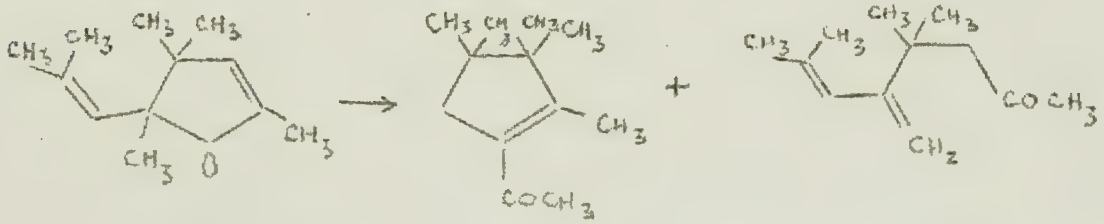
Dans les mêmes conditions, à 100° , on obtient, après trente heures, le Méthyl-5 n propyl-4 décanediol-2-5 (XI).

Même en solution alcaline, le Platine d'Adams donne le dérivé (VI). Ces hydrogénations seront traitées avec plus de détail dans la quatrième partie de ce travail.

Les spectres infrarouges des produits (X) et (XI) concordent avec leurs structures. Ils ont les bandes hydroxyles très intenses à 3200cm^{-1}. Les bandes éthyléniques du produit (X) à 1670cm^{-1} et à 975cm^{-1} ont disparu dans le produit (XI). Le dosage par la méthode de Zéréwitinoff donne deux hydrogènes mobiles pour chaque dérivé.

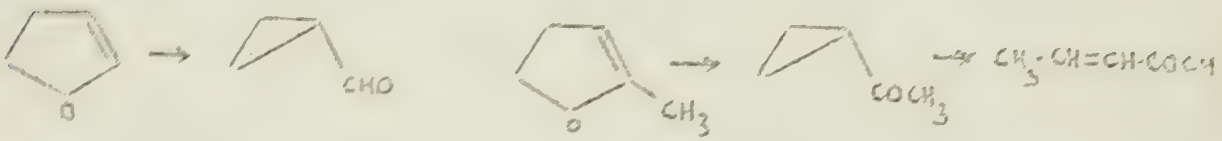
Il est connu que les dérivés dihydrofuranniques homologues du produit (I) s'isomérisent facilement en composés carbonylés, en milieu acide, par ouverture du cycle dihydrofurannique. GLACET (10) a trouvé que le méthyl-3 propényl-2 dihydro-2-3 furanne s'isomérise en diméthyl 2-5 cyclopentényl-1 formaldéhyde en présence d'acide oxalique, ou de sulfate de cuivre, ou également par un chauffage prolongé:

J. WIEMANN et Mme SA (15) ont obtenu une isomérisation analogue avec le dérivé (I). Sur du charbon palladié, sous atmosphère d'Argon, le dérivé (I_b) donne, à côté de la cétone éthylénique précédente, une cétone éthylénique linéaire (XII_b) (16) :

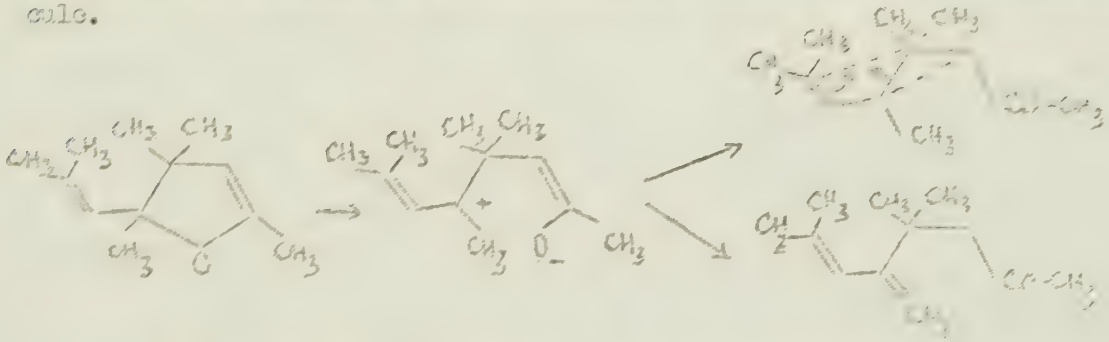


I_b XII_b

On connaît aussi des isomérisations d'un dérivé dihydrofuranique en dérivé cyclopropanique, en phase vapeur (17) (18)



Le mécanisme envisagé pour ces transpositions est une coupure ionique du pont oxylique au niveau de l'oxyde allylique suivie d'un réarrangement de la molécule.

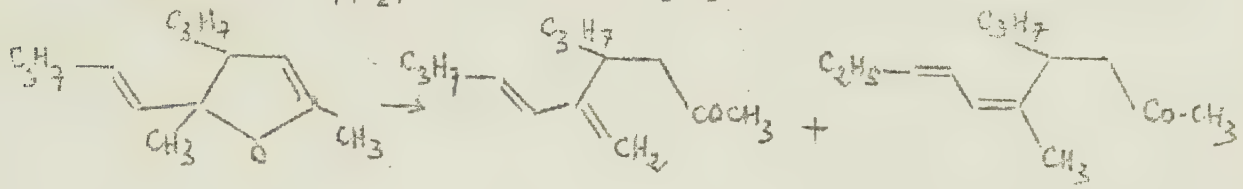


Nous avons essayé d'effectuer des isomérisations sur le produit (I). A reflux, dans l'acide acétique, selon la méthode de Mme Cs, le produit (I) donne des résines. Cette résinification est facile et serait due à une polymérisation du produit (I) en présence d'une trace d'oxygène (19). Pour éviter cette réaction, nous opérons dans un solvant inerte, tel que le cyclohexane, acidifié par une trace d'acide acétique glacial. L'isomérisation est faite dans l'autoclave chauffé à 70° environ et rempli de gaz carbonique. Dans ces conditions, on obtient 50 % de produit isomérisé; on récupère 10 % de produit initial, le reste est une résine difficilement distillable.

L'isomérisation en phase vapeur, dans une colonne remplie d'anneaux de verre, selon la méthode de C.L. WILSON, nécessite une température élevée (400°). Nous avons utilisé une colonne remplie d'oxyde de zinc pur chauffé à 200°-300°. Le rendement est meilleur que celui obtenu avec l'acide acétique. Il n'y a pas de formation de résine et la quantité de produit n'ayant pas réagi est faible.

Dans les deux cas, nous avons séparé deux produits, (XII) et (XIII), de

formule brute $C_{14}H_{24}O$ auxquels nous proposons les structures suivantes:



I XII XIII

- Produit (XII)

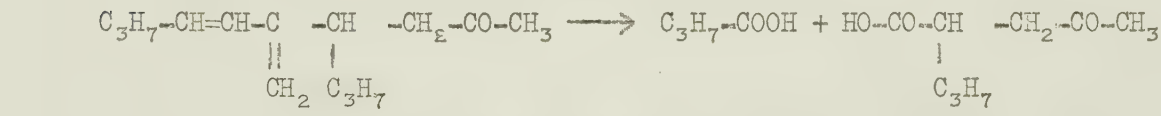
Spectre infrarouge: 1710cm^{-1} F ($\geq C=O$ non conjuguée), 1600cm^{-1} f ($\geq C=C\leq$ conjuguée), 970cm^{-1} M (-CH=CH-trans, déformation), 891cm^{-1} M ($CH_2=C\leq$ déformation). Spectre ultra-violet: λ max.= 232,5mμ ; ε = 20400

- Produit (XIII)

Spectre infrarouge: 1710cm^{-1} F ($\geq C=O$ non conjuguée), 1610cm^{-1} f ($\geq C=C\leq$ conjuguée). Spectre ultra-violet: λ max.= 238,5 mμ ; ε = 28200.

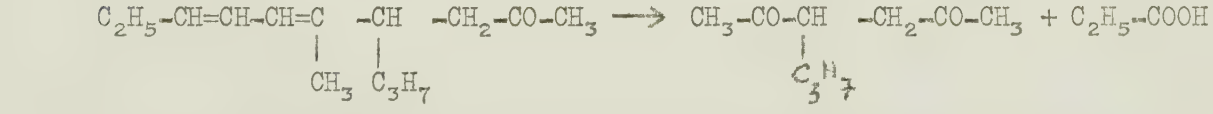
Il y a une différence de 6 mμ sur le λ max. du produit (XII) due à une troisième substitution sur le système butadiénique.

La dégradation par l'ozone du produit (XII) conduitàl'acide butyrique et à l'acide acétyl-3 n propyl-2 propionique $C_8H_{14}O_3$,



Les analyses des deux acides correspondent à leurs formules. L'acide $C_8H_{14}O_3$ donne une dinitro 2-4 phényl hydrazone jaune $C_{14}H_{18}O_6N_4$, F = 174°. L'hypobromite de sodium l'oxyde en acide α propyl succinique connu (22), F = 91°.

La dégradation par l'ozone du produit (XIII) conduit à une γ dicétone $C_9H_{16}O_2$, laquelle donne une bis dinitro 2-4 phényl hydrazone jaune $C_{21}H_{24}O_8N_8$, F = 171°,



Nous n'avons pu isoler les acidespropionique et oxalique.

R. PAUL a signalé l'obtention des alcools acétyléniques à partir des dérivés dihydro pyranniques (23)

PAGET (5) a appliqué sans succès cette méthode sur des dérivés dihydrofuranniques obtenus à partir de l'oxydede mésityle et de l'aldéhyde crotonique. Nous avons essayé de remplacer le butyl lithium par le mélange sodium-ammoniac liquide. Leproduit (I) traité par cette solution ne subit pas de transposition.

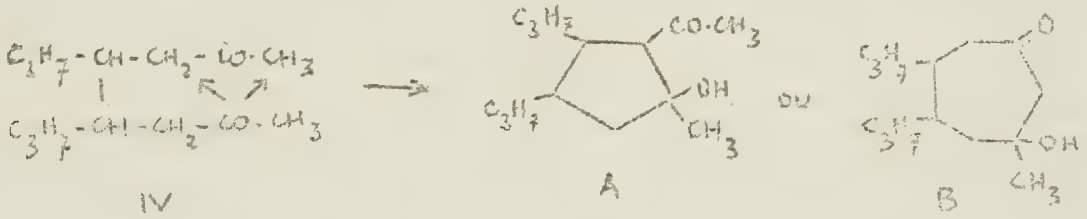
LE MÉTHYL-1 DI n PROPYL-3-4 ACÉTYL-5 CYCLOPENTANOL-1 (II)

Après le produit (I) E_{13} 113-114°, le point d'ébullition du distillat augmente lentement sans accuser de palier net. Le spectre infrarouge du distillat présente une bande hydroxyle et une bande cétonique non conjuguée. Le réactif T permet de séparer le glycol (III) de ce mélange. Ce traitement nous oblige à utiliser une très grande quantité d'un réactif dont le prix est très élevé. Aussi avons-nous essayé de distiller plusieurs fois à la colonne Haage à bande tournante, de 50 plateaux théoriques environ. Malgré ceci, nous observons toujours la présence de glycol sur le spectre infrarouge, et l'analyse chromatographique en phase vapeur révèle un produit impur. La meilleure méthode de séparation est un traitement, au préalable, du mélange au réactif T, suivi d'une rectification à la colonne Haage. Nous avons pu, de cette manière, séparer les produits (II), (III), (IV).

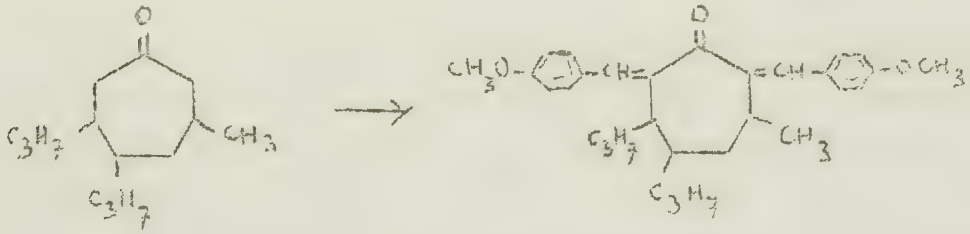
Le produit (II) donne un seul pic à l'analyse chromatographique en phase vapeur sur silicone comme support. Son spectre infrarouge présente: 3390cm^{-1} F (OH associé), 1750cm^{-1} F (>C=O). Il possède un hydrogène mobile, dosable par la méthode de Zéréwitinoff. Sa formule brute est: $C_{14}H_{26}O_2$. Il donne une semicarbazone: $C_{15}H_{29}O_2N_3$, F: 111°. Il résiste à l'action de l'hypobromite de sodium. En présence d'acide paratoluène sulfonique ou d'acide phosphorique, le produit (II) se déshydrate en un mélange de cétones éthyléniques conjuguées et non conjuguées. Spectre infrarouge: 1710cm^{-1} F (>C=O non conjuguée), 1670cm^{-1} F (>C=O conjuguée), 1655cm^{-1} M (>C=C< non conjuguée), 1615cm^{-1} M (>C=C< conjuguée).

Hydrogéné catalytiquement sur Nickel de Raney, le mélange donne une cétone saturée (XIV) de formule brute $C_{14}H_{26}O$, après absorption d'une molécule d'hydrogène. Spectre infrarouge: 1715cm^{-1} F (>C=O), on observe l'absence de bandes éthyléniques.

Comme le produit (II), le produit (XIV) résiste à l'oxydation par l'hypobromite de sodium. Ceci nous fait penser à une absence possible du groupement acétyle dans les deux produits (II) et (XIV). Le produit (II) pouvant provenir d'une cétolisation interne de la dicétone (IV), cette cétolisation peut se faire de deux manières, l'une conduit au cétol cyclopentanique A, l'autre à un dérivé d'une cycloheptanolone B



La formule B offre deux groupements méthylènes actifs. Il serait possible d'y condenser deux aldéhydes aromatiques et il est raisonnable d'espérer que le produit condensé serait cristallisé en raison de ses deux groupements phénylosel de sa symétrie. Pour éviter les réactions secondaires pouvant provenir de la fonction alcool tertiaire, nous avons effectué cette condensation avec le dérivé (XIV)

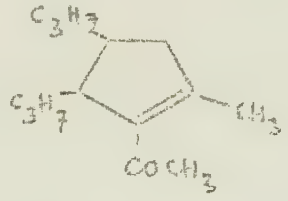


N.H. LEONARD (24) trouvait que parmi les aldéhydes aromatiques qui se condensaient sur les deux méthylènes d'une pyranone, l'aldéhyde anisique donnait le meilleur résultat. Nous avons pris cet aldéhyde pour notre essai de condensation. Nous avons obtenu une résine de laquelle nous avons séparé, par chromato-

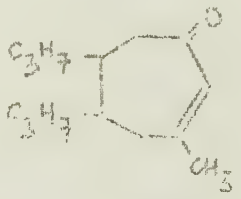
graphie, sur une colonne de Florisil, des cristaux F = 127-128° dont l'infrarouge ne donne pas de bande cétonique. Leur formule brute $C_{27}H_{26}O_4$, avec le rapport $H/C < 1$ nous fait penser à un corps provenant uniquement de l'aldéhyde anisique. Une huile précède ces cristaux à la chromatographie. Le spectre infrarouge de cette huile présente une bande cétonique conjuguée à $1680cm^{-1}$, une bande éthylénique à $1645cm^{-1}$ M conjuguée, et les bandes caractéristiques du noyau aromatique. Elle donne une semicarbazone F: 204°-205°, dont l'analyse est très loin des formules $C_{31}H_{41}O_3N_3$ ou $C_{23}H_{35}O_2N_3$ attendues. L'essai a donc échoué.

Une autre possibilité de distinguer les formules A et B est le dosage des groupements méthyl terminaux, selon la méthode de KUHN ROTH (25). Ce dosage donne toujours un résultat légèrement par défaut; on a trouvé 3,7 groupes $C-CH_3$ en faveur du cycle à cinq chaînons*.

La déshydratation du cétol (II) par la potasse alcoolique (26) conduit à une cétone éthylénique conjuguée (XV) de formule brute $C_{14}H_{24}O$. La pureté du produit (XV) est confirmée par l'obtention d'un seul pic à la chromatographie en phase vapeur sur silicone. Spectre infrarouge: $1680cm^{-1}$ F ($>C=O$ conjuguée), $1615cm^{-1}$ ($>C=C<$ conjuguée). Semicarbazone $C_{15}H_{27}ON_3$ F: 160°-161°.



XV

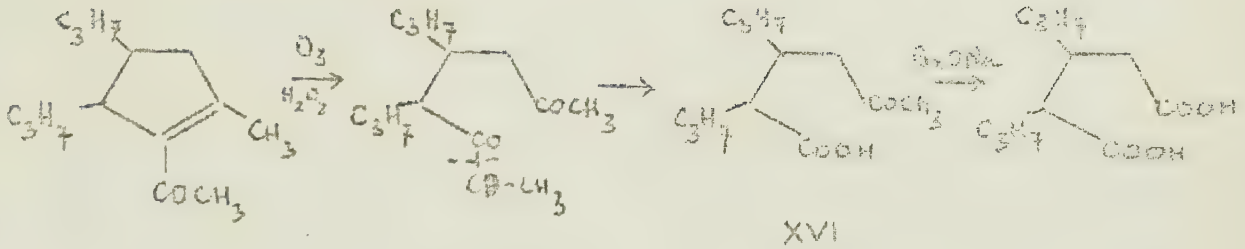


XVbis

En possession de ce produit pur, nous procédons à une ozonisation suivie d'une oxydation par l'eau oxygénée. Les résultats obtenus nous permettent de considérer la formule (XV) comme valable. En effet, ci-dessous est représenté le schéma de la dégradation:

---

* Nous remercions Monsieur le Professeur LEDERER d'avoir bien voulu faire faire cette analyse dans son service.

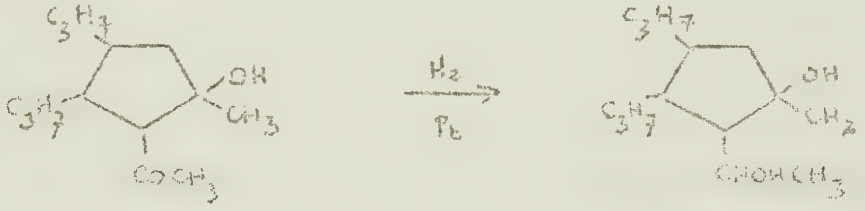


XVI

Le céto acide (XVI) $C_{12}H_{22}O_3$ donne une semicarbazone $C_{13}H_{25}O_3N_3$, F: 154°-155°; le dosage de la fonction acide donne une masse moléculaire de 212, la valeur théorique étant 214. Une oxydation, par l'hypobromite de sodium, du céto acide (XVI) conduit à l'acide α β di n propyl glutarique $C_{11}H_{20}O_4$.

Nous avons également essayé de déshydrater le cétol (II) par la méthode de TCHUGAEF (27). Par son caractère de cis déshydratation, cette méthode pourrait nous donner de précieux renseignements. L'essai a échoué. Nous avons récupéré le produit initial.

Sur le platine d'Adams et dans les conditions ordinaires de température et de pression, le cétol (II) absorbe une molécule d'hydrogène pour donner le glycol (XVII) $C_{14}H_{28}O_2$:



II. XVII

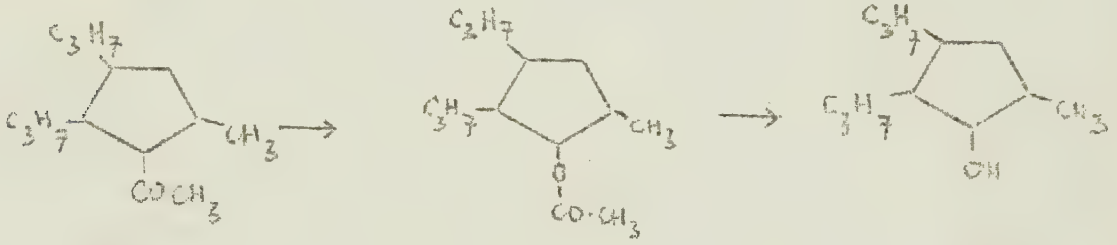
Spectre infrarouge: 3180cm^{-1} F (OH associé) et absence de bande cétonique. Le produit (XVII) possède deux hydrogènes mobiles dosables par la méthode de Zérewitinoff.

Les peracides organiques oxydent les groupements acétyles en groupements acétates. Nous avons essayé l'action de l'acide perbenzoïque sur le produit XIV suivant la méthode de S.L. FRIESS (28). Cet acide ne donne pas de résultats attendus, nous avons utilisé l'acide paranitroperbenzoïque * (29). Après un mois on ob-

---

* Cet acide nous a été fourni aimablement par Monsieur M. VILKAS, nous l'en remercions vivement.

serve une consommation de 50 % de peracide. Le spectre infrarouge du produit saponifié présente: 3380cm^{-1} M (OH associé), 1700cm^{-1} F (>CO non conjuguée), 1630cm^{-1} f (>C=C<). Nous l'avons traité au réactif T pour séparer la cétone XIV et l'alcool XVIII. Le produit XVIII, obtenu est en trop faible quantité pour être purifiée:

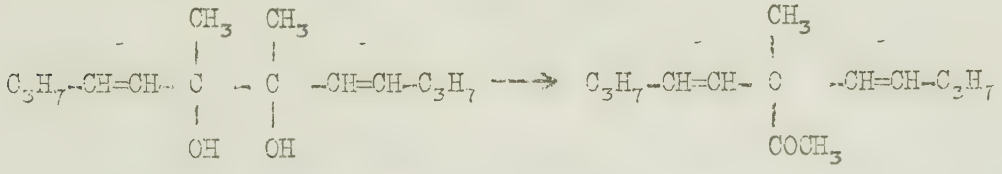


XIV XVIII

LE DIMÉTHYL-6-7 DODÉCADIÈNE-4-8 DIOL-6-7 (III)

Le produit (III) $C_{14}H_{26}O_2$ est séparé des produits (II) et (IV) par un traitement au réactif T. Spectre infrarouge: 3350 cm^{-1} F (OH associé), 1655cm^{-1} f (-CH=CH-), 973cm^{-1} F (-CH=CH- déformation). Il possède deux hydrogènes mobiles. Sur le platine d'Adams, le produit (III) absorbe deux molécules d'hydrogène pour donner le glycol saturé (XIX) $C_{14}H_{30}O_2$. Spectre infrarouge: 3350cm^{-1} F(OH associé). Par refroidissement le produit (XIX) se prend en masse. Après plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole léger, nous isolons un solide F: 35°-37° qui semble être le glycol symétrique.

Sous l'action de l'acidephosphorique dilué, le glycol (III) subit une déshydratation, avec transposition pinacolique en méthyl-6 acétyl-6 undécadiène-4-7 (XX) $C_{14}H_{24}O$:

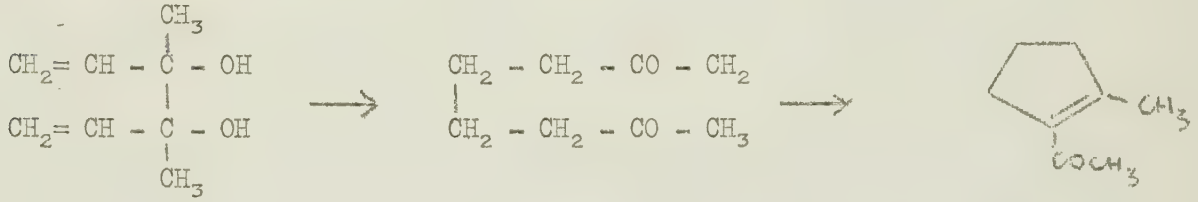


III XX

Spectre infra rouge: 1707cm^{-1} F (>C=O), 1650cm^{-1} f (-CH=CH-), 975cm^{-1} F (R-CH=CH-R trans, déformation). Le dosage de la fonction cétone par l'hydroxylamine (30) donne une fonction carbonyle par molécule. Le produit (XX) donne une dinitro 2-4 phényl-hydrazone $C_{20}H_{28}O_4N_4$, F: 67°.

Sur le Platine d'Adams, le produit (XX) absorbe deux molécules d'hydrogène pour donner le méthyl-6 acétyl-6 undécane (XXI) $C_{14}H_{28}O$. Une particularité du produit (XX) est sa coloration orange très intense. Une mesure de l'intensité d'aimantation du produit (XX) effectuée sur une balance de torsion Curie-Cheneveau donne après calcul une susceptibilité magnétique moléculaire $X_M = -95,7\ 10^{-6}$, alors que la valeur théorique calculée selon la formule (XX) est $X'_M = -141,6\ 10^{-6}$ (31). La structure du produit (XX) étant prouvée chimiquement, cet écart est attribuable à la présence de radicaux libres paramagnétiques. Selon un calcul utilisé par E. MULLER (32), nous évaluons à 3,5 % la teneur en radicaux libres dans le produit (XX).

Récemment, Mme SA a obtenu une déshydratation cyclisante d'un α glycol bitertiaire diéthylénique selon le schéma :



sur alumine en phase vapeur (33). Le stade intermédiaire qui serait une ξ dicétone est également isolé. L'usage de l'oxyde de zinc à la place de l'alumine donne encore de meilleurs résultats. Le glycol (III), dans ces conditions, subit une transposition pinacolique normale en produit (XX). Une faible quantité de glycol (III) perd deux molécules d'eau pour donner un carbure d'hydrogène, sans doute le dipentényl butadiène. Sa formule est très voisine de $C_{14}H_{22}$. La somme des pourcentages d'hydrogène et de carbone est de 99 %. Très instable, le produit se polymérise à l'air.

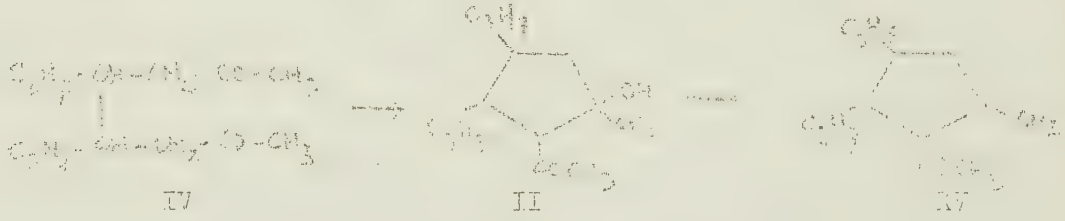
Le glycol saturé (XIX) se scinde en deux molécules de méthyl amylcétone par l'action du tétracétate de plomb. La méthyl amylcétone est identifiée par son indice de réfraction, sa densité et sa semicarbazone (34) (35).

1-3 DI n PROPYL -4-5 OCTANE DIONE-2-7 (IV)

Par le traitement au réactif T, nous avons séparé le glycol (III) et une fraction cétonique composée des cétones (II) et (IV). La séparation des deux derniers produits est laborieuse et il est difficile d'évaluer les quantités relatives des deux produits dans la fraction cétonique.

Le produit (IV) donne un seul pic à la chromatographie en phase vapeur sur silicone. Spectre infrarouge: 1705cm^{-1} F (>C=O). Il possède deux fonctions carbonyles par molécule. Dinitro-2-4 phénylhydrazone jaune $C_{26}H_{34}O_8N_8$, F: 166°.

Traité à reflux dans une solution de potasse alcoolique (2%), le produit (IV) se déshydrate et donne le produit (XV) déjà étudié. Une partie de dicétone est récupérée intacte sans que nous puissions détecter l'existence du cétol (II) qui serait le stade intermédiaire.



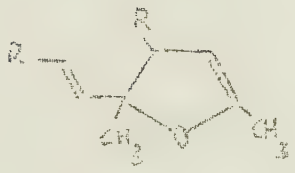
IV II XV

L'oxydation par l'hypobromite de sodium de la dicétone (IV) conduit à l'acide ββ' di n propyl adipique, de formule brute $C_{12}H_{22}O_4$. Un dosage en retour donne deux fonctions acide par molécule.

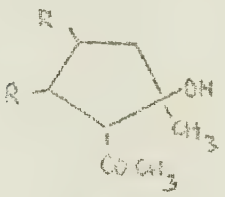
Répertoire des formules développées

Sans indice R = C_3H_7-

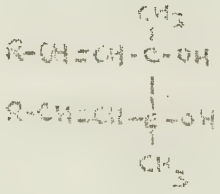
Indice a R = $(CH_3)_2CH$-



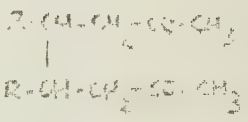
I



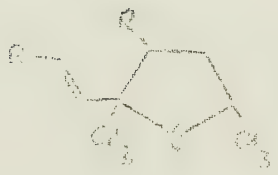
II



III



IV

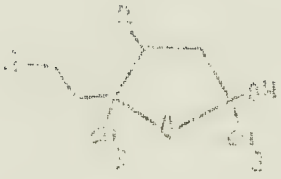


V

VI

VII

VIII

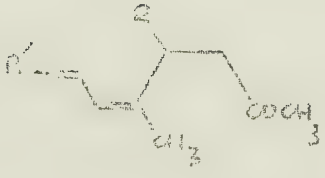


IX

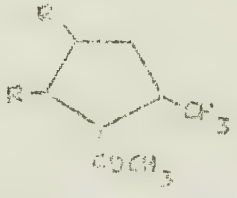
X

XI

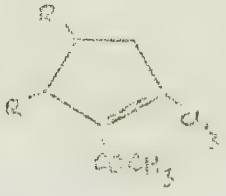
XII



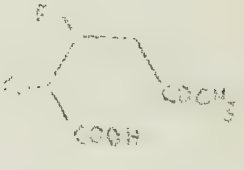
XIII



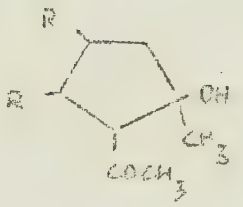
XIV



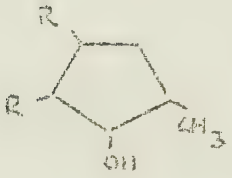
XV



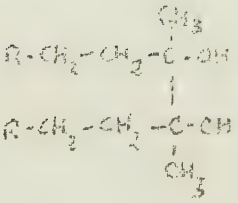
XVI



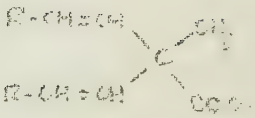
XVII



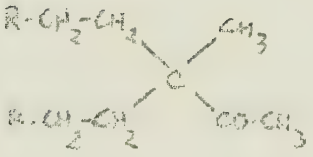
XVIII



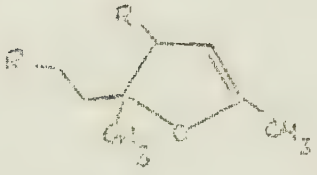
XIX



XX



XXI



XXII

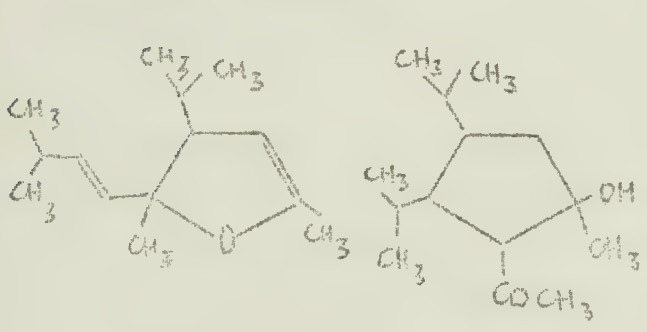
XXIII

C H A P I T R E II

RÉDUCTION DUPLICATIVE DE L'ISOBUTYLIDÈNE ACÉTONE ET ÉTUDES DES PRODUITS OBTENUS .

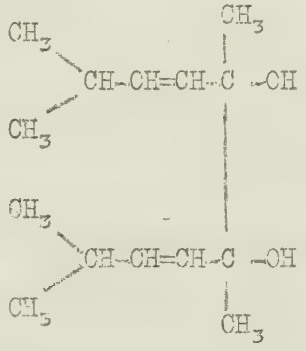
L'isobutylidène acétone est préparée par condensation brutale de l'aldéhyde isobutyrique avec l'acétone, en présence d'une solution de soude selon la méthode de R. HEILMANN et G. GAUDEMARIS (1).

Réduite par l'amalgame de sodium à 0,6 $^{0}/_{00}$ environ, l'isobutylidène acétone donne des produits de mêmes structures que ceux obtenus avec la butylidène acétone, à savoir:

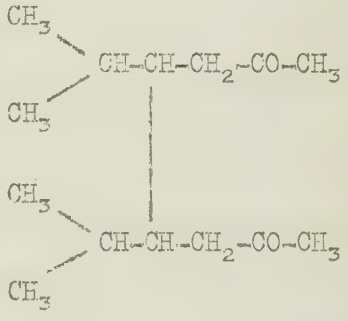


I_a

II_a



III_a



IV_a

Le glycol (III_a) est séparé des produits (II_a) et (IV_a) par un traitement au réactif T (4).

Nous avons effectué ces réductions à des températures différentes. Le tableau ci-dessous montre les résultats obtenus dans quelques réductions-types:

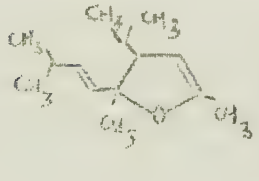
N°	°	Quantité	Réduction simple	I	III	II	IV	R% global	Observations
1	-25°	224g	17 %	26%	16,5%	40,5%		94 %	Produit→ Na Hg
2	- 4°	224	15	40	18	27		90	"
3	5°	210	12	40	15	24	9	90	"
4	5°	207	13,4	32,6	14	29	11	90	Na Hg→ produit
5	8-10°	210	15,5	36	10	28,5	10	85	"

Ici de même on observe un rendement maximum, en dérivé dihydrofuranique aux environs de 0°. Le rendement global oscille autour de 90 % et les pourcentages des différents produits n'ont pas sensiblement changé suivant les méthodes opératoires; on peut indifféremment ajouter l'isobutylidène acétone sur l'amalgame de sodium ou inversement.

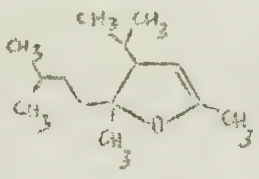
LE DIMÉTHYL-2,5 ISOPROPYL-4 ISOPENTÉNYL-5 DIHYDRO-4,5 FURANNE (I_a)

Le produit (I_a) E_{14}: 103-106° de formule brute $C_{14}H_{24}O$ possède une constante diélectrique faible: 2,77. Spectre infrarouge: 1675cm-1 F (>C=C<); 977cm-1 F (-CH=CH-trans, déformation) (6).

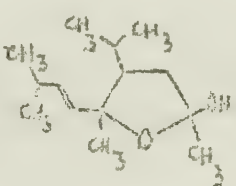
L'obtention des dérivés du produit (I_a) nous a permis d'affirmer que les deux liaisons éthyléniques, nucléaire et extranucléaire, apparaissent au même endroit sur le spectre infrarouge. Ci-dessous sont représentés ces dérivés avec pour chacun le relevé des bandes éthyléniques sur leurs spectres infrarouges:



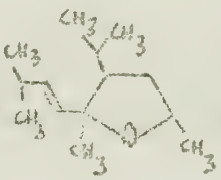
I_a



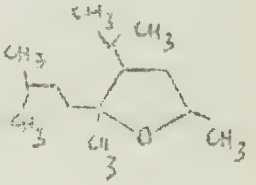
$XXII_a$



VII_a



V_a



VI_a

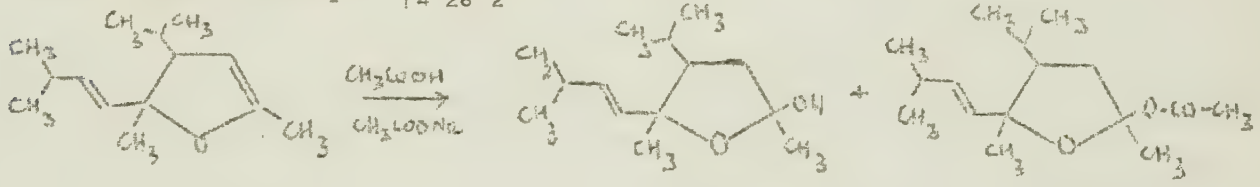
Spectres:	1675cm-1F	1670cm-1M	1670cm-1M	1675cm-1M
I_aR_a	877cm-1F		977cm-1F	977cm-1F

Néant

Nous avons trouvé un fait analogue pour le produit (I) étudié dans le premier chapitre.

L'hydrogénation catalytique sur Nickel de Raney du produit (I_a) conduit au dérivé (V_a) $C_{14}H_{26}O$ par fixation d'une molécule d'hydrogène sur la liaison éthylénique nucléaire. Spectre infrarouge: 1675cm^{-1} F (-CH=CH-) et 977cm^{-1} F (-CH=CH-trans, déformation). Sur le platine d'Adams le produit (I_a) absorbe deux molécules d'hydrogène pour donner le produit (VI_a) $C_{14}H_{28}O$. Le spectre infrarouge du produit (VI_a) montre l'absence des bandes éthyléniques.

Comme son homologue (I), le produit (I_a) donne l'hydroxy-2 tétrahydrofuranique (VII_a) et l'acétine ($VIII_a$) par action d'un mélange d'acide acétique à 90 % et d'acétate de sodium. L'acétine ($VIII_a$) a pour formule brute $C_{16}H_{28}O_3$. Spectre infrarouge: 1725cm^{-1} F (>C=O ester), 1670cm^{-1} M (-CH=CH-), 975cm^{-1} F (-CH=CH-trans, déformation). Le produit (VII_a) se déshydrate facilement au cours de sa distillation. Spectre infrarouge: 3320cm^{-1} M (OH associé), 1670cm^{-1} M (-CH=CH-) et 977cm^{-1} (-CH=CH-trans, déformation). Cette instabilité rend impossible l'obtention du produit (VII_a) à l'état pur. Le dosage par la méthode de Zérewitinoff donne 0,85 d'hydrogène mobile par molécule. L'analyse ne donne qu'une valeur approchée de la formule théorique $C_{14}H_{26}O_2$.



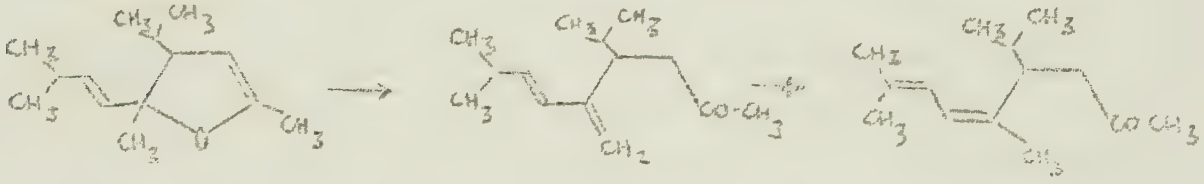
I_a VII_a $VIII_a$

L'hydrogénation catalytique du produit (VII_a) sur platine d'Adams conduit au dérivé (VI_a). Le produit (VII_a) se déshydrate au cours de cette hydrogénation, même en présence d'alcali. Sur nickel de Raney ou sur nickel platiné, en présence de potasse alcoolique, le produit (VII_a) subit une hydrogénation hydrogénolysante, et donne le glycol saturé (XI_a) $C_{14}H_{30}O_2$. Spectre infrarouge: 3200cm^{-1} F (OH associé) et l'absence de bande éthylénique.

VII_a XI_a

Le produit (XI_a) possède deux hydrogènes dosables par la méthode de Zérewitinoff par molécule. Il sera étudié dans la quatrième partie de ce travail.

Nous avons isomérisé le produit (I_a) de la même manière que le produit (I), en milieu acétique ou en phase vapeur sur oxyde de zinc. Ces isomérisations nous donnent deux produits: (XII_a) et ($XIII_a$) auxquels nous proposons les structures suivantes:



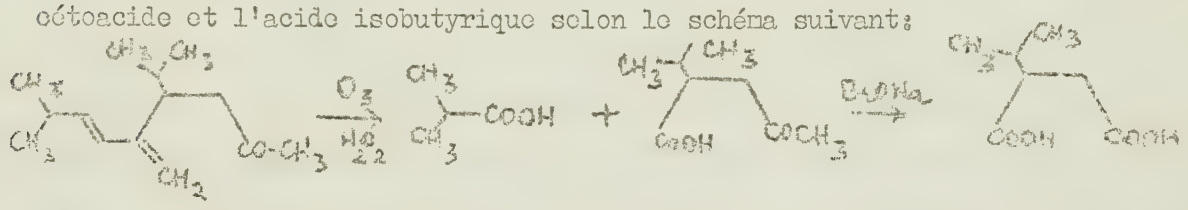
I_a XII_a $XIII_a$

Les spectres infrarouges (20), ultraviolets (21), les points d'ébullition de ces composés concordent avec leurs structures:

- Produit (XII_a) $C_{14}H_{24}O$; E_7: 110°. Semicarbazone $C_{15}H_{27}ON_3$ F=126°. Spectre infrarouge: 1710cm^{-1} F (>C=O non conjuguée), 1600cm^{-1} M (>C=C< conjuguée), 970cm^{-1} F (-CH=CH-trans, déformation), 890cm^{-1} F (CH_2=C< déformation). Spectre ultraviolet: λ_{max}: 231,3 mμ ; ε = 7900.
- Produit ($XIII_a$) $C_{14}H_{24}O$; E_6: 122°; Semicarbazone $C_{15}H_{27}ON_3$ F = 156°. Spectre infrarouge: 1705cm^{-1} F (>C=O non conjuguée), 1610cm^{-1} M (>C=C< conjuguée), 848cm^{-1} M (>C=CH-déformation). Spectre ultraviolet: λ_{max}: 243 mμ ; ε = 1000. Il y a un effet bathochrome de 11 mμ pour le produit ($XIII_a$), dû à deux substituants supplémentaires sur le système butadiénique.

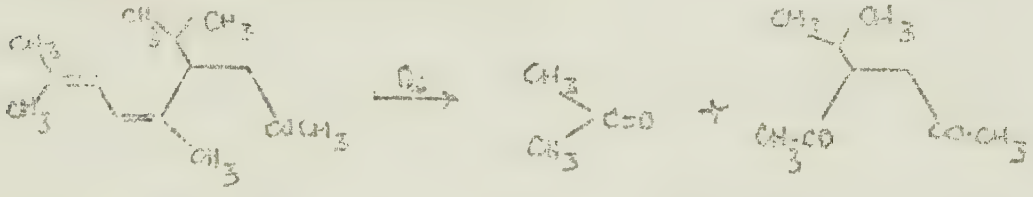
Pour confirmer les strucutres données aux produits (XII_a) et ($XIII_a$) nous avons effectué des dégradations par l'ozone.

Le produit (XII_a) ozonisé puis hydrolysé par l'eau oxygénée donne un γ cétoacide et l'acide isobutyrique selon le schéma suivant:



L'acide isobutyrique et l'acide acétyl-2 isopropyl-1 propionique sont séparés par une colonne de silice imprégnée d'acide sulfurique 0,5 N (37). L'éluant utilisé est un mélange de chloroforme et de butanol tertiaire. L'acide acétyl-2 isopropyl-1 propionique $C_8H_{14}O_3$ s'élue plus rapidement que l'acide isobutyrique. Il donne une dinitro 2-4 phényl hydrazone $C_{14}H_{18}O_6N_4$ F: 152°. Son oxydation par l'hypobromite de sodium conduit à l'acide isopropyl succinique connu (38). Après l'acide $C_8H_{14}O_3$ nous recueillons l'acide isobutyrique dont l'analyse correspond à la formule $C_4H_8O_2$. Il donne un ester bromophénacylé F:77° (39).

La dégradation par l'ozone du produit ($XIII_a$) conduitàl'acétone et à une γ dicétone selon le schéma suivant:



L'hydrolyse de l'ozonide est faite à reflux dans l'eau oxygénée. C'est probablement la raison pour laquelle nous n'avons pas pu trouver l'acide oxalique. Le glyoxal qui le précède se serait décomposé (40). Pour recueillir l'acétone formée au cours de la destruction de l'ozonide, nous faisons barboter un courant d'azote pur dans l'appareil, et recueillons cet azote à la sortie dans une solution de dinitro 2-4 phénylhydrazine. Il y a une précipitation abondante de dinitro 2-4 phénylhydrazone. Le point de fusion du produit brut s'étale de 110-115° à 145-155°. Une chromatographie sur papier Whatman n°1 imprégné de nitrométhane comme phase stationnaire sépare ce dinitro en deux anneaux très nets. Un essai à blanc avec un mélange des dinitro 2-4 phénylhydrazone de l'acétone et du formol donne les mêmes

résultats. L'éluant est l'éther de pétrole léger (41). Cette chromatographie, reproduite sur une grande colonne de cellulose imprégnée de nitrométhane, nous donne la dinitro 2-4 phénylhydrazone de l'acétone.

La γ dicétone se trouve dans la fraction neutre après la destruction de l'ozonide par l'eau oxygénée. Par distillation nous l'avons obtenue pure. La chromatographie en phase vapeur sur silicone comme support donne un seul pic. Elle a pour formule brute $C_9H_{16}O_2$ et donne une bis dinitro 2-4 phényl-hydrazone jaune $C_{21}H_{24}O_8N_8$ F=155°. Nous avons essayé d'oxyder cette γ dicétone par l'hypobromite de sodium. Il y a formation de bromoforme, reconnu par son odeur caractéristique et par sa densité. Mais nous n'avons pas pu isoler l'acide isopropyl-2 succinique.

LE METHYL-1 DIISOPROPYL-3-4 ACETYL-5 CYCLOPENTANOL-1 (II_a)

Le produit (II_a) possède quatre carbones asymétriques dont deux identiques. Il peut exister quinze isomères dont sept couples d'inverses optiques. Un des isomères est cristallisé et sublimable. Spectre infrarouge: 3500cm^{-1} f (-OH libre), 3300cm^{-1} F (-OH associé), 1690cm^{-1} F ($\rangle$C=O), 1645cm^{-1} f. Il possède un hydrogène mobile et une fonction cétone par molécule. Il devrait se déshydrater facilement car ses dérivés caractéristiques correspondent à ceux du produit déshydraté: Dinitro 2-4 phénylhydrazone rouge $C_{20}H_{28}O_4N_4$ F: 192°; Semicarbazone $C_{15}H_{27}ON_3$ F: 179-180°.

Nous avons séparé également une fraction E_1 = 101° $C_{14}H_{26}O_2$ dont l'analyse chromatographique en phase vapeur sur silicone comme support révèle un seul pic. Le spectre infrarouge du produit présente: 3350cm^{-1} F (OH associé), 1705cm^{-1} F ($\rangle$C=O). Il donne une semicarbazone $C_{15}H_{27}O_2N_3$ F: 174-175°. Ce produit est obtenu en grande quantité; nous l'utilisons pour l'étude structurale.

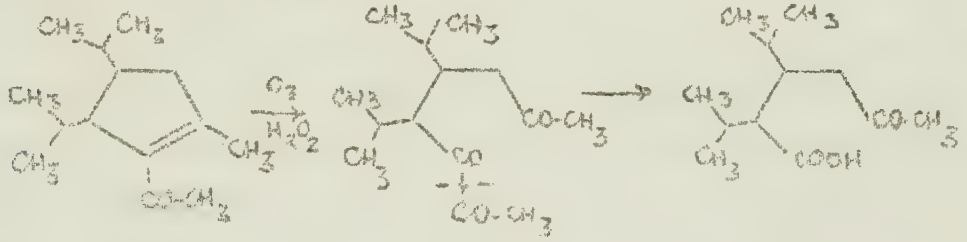
L'hypobromite de sodium est sans action sur ce produit. Sur platine d'Adams il absorbe une molécule d'hydrogène pour donner le β glycol ($XVII_a$) $C_{14}H_{28}O_2$ d'après la structure de la cétone éthylénique (XV_a). Spectre infrarouge: 3180cm^{-1} F (OH associé), absence de la bande cétonique.

La déshydratation par l'acide paratoluène sulfonique, ou par l'acide

phosphorique à 85 % donne un mélange de cétones éthyléniques, conjuguée et non conjuguée. Spectre infrarouge du mélange: 1715cm-1 F (>C=O non conjuguée), 1680cm-1 F (>C=O conjuguée), 1660cm-1 F (>C=C< non conjuguée), 1630cm-1 F (>C=C< conjuguée). Par un reflux dans la potasse alcoolique on obtient une déshydratation sélective en une cétone éthylénique conjuguée (XV_a) $C_{14}H_{24}O$. Spectre infrarouge: 1660cm-1 F (>C=O conjuguée), 1620cm-1 F (>C=C< conjuguée). L'analyse chromatographique en phase vapeur sur silicone donne un seul pic; Semicarbazone $C_{15}H_{27}ON_3$: F = 187-188°.

Sur Nickel de Raney les produits déshydratés absorbent une molécule d'hydrogène pour donner une cétone saturée (XIV_a) $C_{14}H_{26}O$. Comme le cétol (II_a), le produit (XIV_a) résiste à l'action de l'hypobromite de sodium.

Nous avons établi la structure du produit (XV_a) par une dégradation par l'ozone en milieu oxydant:



XV_a XVI_a

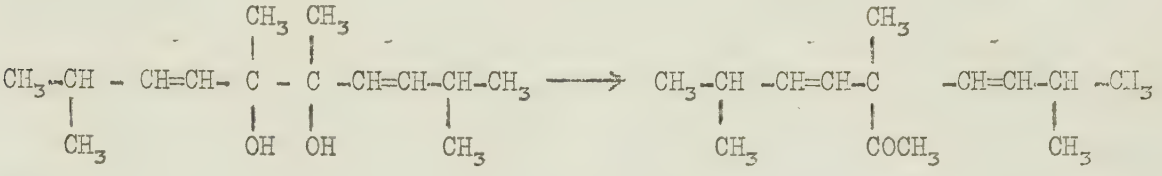
Le céto acide (XIV_a) $C_{12}H_{22}O_3$ donne une semicarbazone $C_{15}H_{25}O_3N_3$.

LE TETRAMÉTHYL-2-5-6-9 DÉCADIÈNE-3-7 DIOL-5-6 (III_a)

Nous avons séparé le produit (III_a) par le traitement au réactif T. On observe sur son spectre infrarouge une bande à 3395cm-1 F (OH associé), une bande éthylénique à 1663cm-1 f et une bande à 975cm-1 F (-CH=CH- déformation). Le produit (III_a) $C_{14}H_{26}O_2$ possède deux hydrogènes mobiles dosables par la méthode de Zérewitinoff. Sur Platine d'Adams il absorbe deux molécules d'hydrogène pour donner le glycol saturé (XIX_a). Spectre infrarouge du produit (XIX_a): 3400cm-1 F (OH associé), on observe l'absence de bande éthylénique. Sa formule brute est $C_{14}H_{30}O_2$. Il

cristallise partiellement par refroidissement. Après plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole léger, nous obtenons deux sortes de cristaux: F: 27-29° et 35°-37°.

L'acide phosphorique dilué déshydrate le glycol (III_a) avec transposition pinacolique et donne le triméthyl 2,5,8 acétyl 5 nonène 3-6 (XX_a):



XX_a

Le spectre infrarouge, l'analyse, le dosage de la fonction cétone par l'hydroxylamine concordent avec la formule (XX_a). Le produit (XX_a) donne une semicarbazone $C_{15}H_{25}O_4N_4$, F: 77°.

Sur Platine d'Adams le produit (XX_a) absorbe deux molécules d'hydrogène pour donner le produit (XXI_a) $C_{14}H_{28}O$. Spectre infrarouge: 1703cm^{-1} F (>C=O), absence de bande éthylénique. Le produit (XXI_a) donne une dinitro-2-4 phénylhydrazone jaune $C_{20}H_{32}O_4N_4$, F: 81°.

Comme le produit (XX), le produit (XX_a) a une coloration orange très intense. Une mesure d'intensité magnétique effectuée sur une balance de Curie-Chéneveau donne après calcul une susceptibilité moléculaire $X_M = -83,2.\ 10^{-6}$, la valeur calculée selon la formule (XX_a) est $X'_M = -141,6\ 10^{-6}$ (31). L'écart est attribuable à la présence de radicaux libres dans le produit. Selon E. MULLER (32) nous évaluons à 4,5 % la teneur en radicaux libres. Une régénération du produit (XX_a) à partir de la semicarbazone, selon la méthode de Y. NAVES (42) donne le produit (XX) pur incolore.

En phase vapeur sur alumine, le glycol (III_a) se déshydrate et donne la cétone (XX_a). Il serait intéressant d'étudier son isomérisation en phase vapeur sur oxyde de zinc. Cette méthode pourrait nous conduire à la γ dicétone (IV_a), produit cristallisé. La méthyl-vinyl-cétone est transformée en octane dione 2-7 sur ce catalyseur.

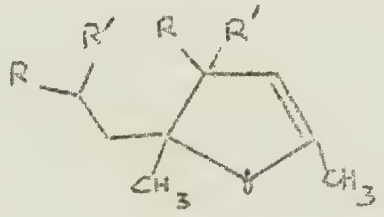
Sous l'action du tétracétate de plomb, le glycol (III_a) subit une scission en deux molécules de méthyl isoamylcétone connue (43) (44).

LE DIISOPROPYL-4-5 OCTANE DIONE-2-7 (IV_a)

La dicétone (IV_a) possède deux carbones asymétriques identiques. Elle peut exister sous trois formes isomères dont un couple d'inverses optiques. Nous avons isolé un produit (IV_a) cristallisé, probablement l'inactif par nature. Recristallisé dans l'éther de pétrole, le produit (IV_a) fond à 86-87°. Son analyse correspond à la formule $C_{14}H_{26}O_2$. L'analyse chromatographique en phase vapeur sur silicone révèle un seul pic. Son spectre infrarouge présente une bande cétonique à 1705cm-1 F et une bande fine à 3370cm-1 M, l'harmonique de la précédente. Il donne une semicarbazone $C_{15}H_{31}$ F: 174° et une bis dinitro 2-4 phénylhydrazone jaune $C_{26}H_{34}O_8N_8$ F: 219°. L'oxydation par l'hypobromite de sodium conduit à l'acide 33' diisopropyl adipique dont l'analyse correspond à la formule $C_{12}H_{22}O_4$. Le dosage en retour de l'acide donne deux fonctions acide par molécule. Nous avons essayé de faire une cyclisation de cette γ dicétone par la potasse alcoolique (26). Nous obtenons seulement une déshydratation en cétone cyclique éthylénique (IV_a) une partie de γ dicétone est récupérée intacte. Nous n'avons pas décelé la présence de cétol (II_a) qui serait le stade intermédiaire.

C H A P I T R E . III

PRÉPARATION DE QUELQUES DÉRIVÉS DIHYDROFURANNIQUES DU TYPE (XXII) ET ÉTUDE DE LEURS ISOMÉRISATIONS

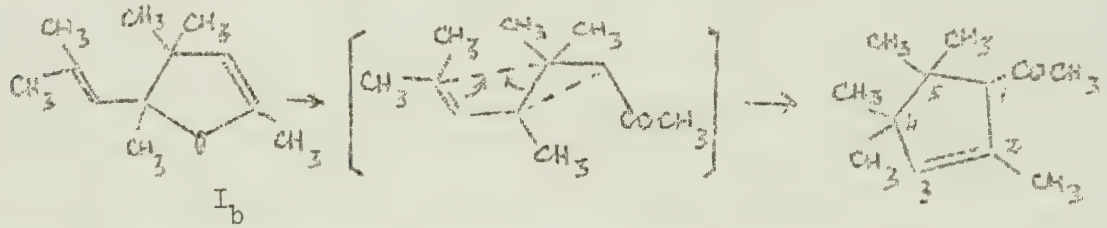


(XXII) : R=H , $R'=C_3H_7$

($XXII_a$) : R=H , $R'=\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH$

($XXII_b$) : $R=R'=CH_3$

L'origine de cette partie du travail est l'obtention du pentaméthyl-2-4-4-5-5 acétyl-1 cyclopentène-2 à partir du dérivé dihydrofurannique (I_b) (15)



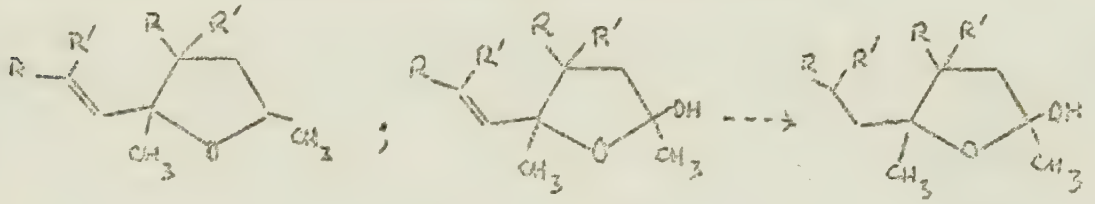
I_b

Le stade intermédiaire serait un dérivé cyclopropanique qui se réarrangerait ici aussitôt en dérivé acétyl cyclopentènique. Des exemples d'isomérisation d'un dérivé dihydrofurannique en dérivé cyclopropanique sont connus (17) (18) comme nous l'avons vu au chapitre I.

Si maintenant on supprime la liaison éthylénique extranucléaire du dérivé (I_b), son isomérisation conduirait peut-être au dérivé acétyl cyclopropanique.

Les produits dihydrofuranniques I_b nous ont été fournis très aimablement par M. P. CASALS, nous tenons à l'en remercier très sincèrement.

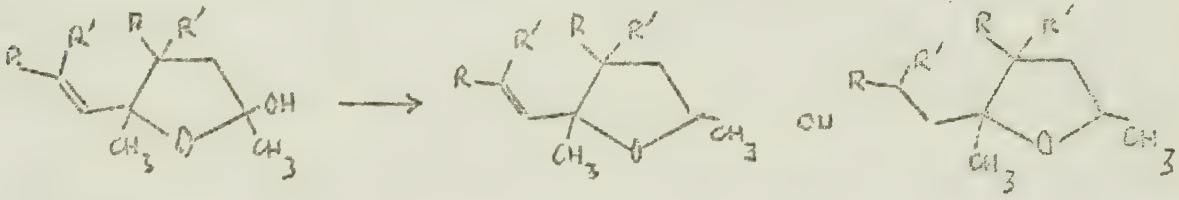
A priori la méthode la plus simple d'obtention des produits (XXII) serait une hydrogénation directe des dérivés (I). Dans tous les cas étudiés, cette hydrogénation conduit aux dérivés tétrahydrofuranniques (V) par fixation d'une molécule d'hydrogène sur la liaison éthylénique nucléaire (45).



V VII

L'artifice consiste à préparer les dérivés hydroxytétrahydrofuranniques homologues (VII), à les hydrogéner, et à revenir ensuite aux produits (XXII) par déshydratation. Quelquefois ces dérivés (VII) sont obtenus directement dans les réductions des cétones α éthyléniques par l'amalgame de sodium; dans les autres cas, on peut les préparer à partir des dérivés (I) par action d'un mélange d'acide acétique à 95 % et d'acétate de sodium.

Les produits (VII) se déshydratent facilement au cours de leurs distillations, aussi faut-il les distiller rapidement sous un vide poussé et se contenter d'une pureté de l'ordre de 85 %. Cette instabilité pose un grand problème dans leurs hydrogénations. Dans les conditions habituelles, l'hydrogénation est toujours accompagnée d'une déshydratation, et on obtient le dérivé (V) ou (VI) selon la nature des substituants R, R', et selon le catalyseur employé:



VII V ou VI

Pour stabiliser les dérivés (VII), qui sont des hémiacétals internes, on doit opérer en milieu alcalin. Outre cet avantage, la présence d'alcalis tels que la soude ou la potasse, améliore l'activité des catalyseurs d'hydrogènation. D'après DELEPINE (13) cette activité croît avec la concentration en alcali dans le milieu à hydrogéner. Elle est maximum pour une concentration de 0,5 N.

Nous résumons dans les tableaux suivants quelques résultats types obtenus dans ces hydrogénations:

Cas du produit VII_b

N°	Catalyseur	Quantité	Soude	P Kg	°	Temps	Observations
1		1g8	0	50	20	20 h	Produit V_b
2	Ni	2g3	0,28N	75	20	20 h	Inchangé
3		15g	0,2 N	70	55	7 h	% glycol éthylénique X_b
4		15g	0,2	85	45	48 h	"
5	Ni/Pt	32g	0,2	85	20	48 h	% glycol éthylénique X_b
6		10g	0,5	95	110	6 h	"
7	Pt	5g	0	27	20	1 h	inchangé
8		5g	0	23	65	5 h	Produit VI_b
9		30g	0,5 N	125	120	7 h	"

Cas du Produit VII

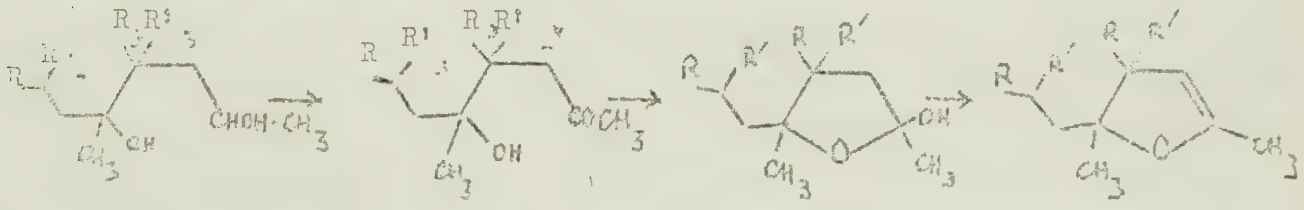
N°	Catalyseur	Quantité	Alcali	P Kg	°	Temps	Observations
1	Ni	1,99g	0	1	20	43 h	Produit V
2	"	22g	0,5N soude	100	65	5 h	% glycol éthylénique X
3	"	30g	0,5N potasse	90	80	20 h	% glycol saturé XI
4	Ni/Pt	5g	0,1N	110	100	7 h 30.	% glycol saturé XI
5	Pt	25g	0	80	20	0 h 5	Produit VI
6		5g	0,1N potasse	90	20	7 h	"

Cas du produit VII_a

N°	Catalyseur	Quantité	Alcali	P Kg	t°	Temps	Observations
1	Ni	35	0,5N potasse	100	90	20 h	δ glycol saturé XI_a
2	Ni Pt	17	0,4N potasse	75	60	20 h	"
3	Pt	15	0	90	20	0h5	Produit VI_a
4	-	5		92	20	0h5	"

On voit, d'après ces tableaux que dans aucun cas, on n'a pu obtenir les dérivés tétrahydrofuranniques (XXII) par hydrogénation des produits (VII). Hormis les cas où l'hydrogénation est accompagnée d'une déshydratation des produits (VII) et où le produit final est un dérivé tétrahydrofurannique du type (V) ou (VI), il y a des cas où il s'est produit une hydrogénolyse des produits (VII) ou un glycol secondaire-tertiaire (X) ou (XI).

Par action de l'anhydride chromique en suspension dans la pyridine, il est possible d'oxyder sélectivement la fonction alcool secondaire en cétone (46). Les γ cétols obtenus sont susceptibles de se cycliser par une cétolisation interne pour donner les dérivés hydroxy-tétrahydrofuranniques (IX) cherchés). En fait, cette cétolisation s'est produite dans le milieu même où l'on effectue l'oxydation chromique et on isole directement les produits (IX). Comme leurs homologues (VII), les produits (IX) se déshydratent au cours de leurs distillations. Sur les spectres infrarouges de ces produits on observe une diminution de la bande hydroxyle en même temps qu'une apparition de la bande éthylénique à 1670cm^{-1}.



XI IX XXII

Ainsi, par une voie détournée, nous sommes arrivé à préparer les produits (XXII) à partir des dérivés dihydrofuranniques (I).

ÉTUDES DES γ GLYCOLS ET DE LEURS OXYDATIONS PAR L'ANHYDRIDE CHROMIQUE

a) CAS DES GLYCOLS (X_b) ET (XI_b)

Les hydrogénations sur Nickel de Raney ou sur Nickel Platiné des dérivés (VII_b) donnent un γ glycol éthylénique (X_b). Ces catalyseurs ne sont pas assez puissants pour hydrogéner la liaison éthylénique extranucléaire qui est une liaison éthylénique secondaire-tertiaire.

Le γ glycol éthylénique (X_b) se présente sous deux formes, liquide et solide;

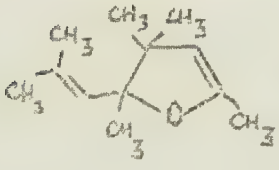
- Forme solide: $C_{12}H_{24}O_2$ F: 74°-75° cristallisable dans l'éther de pétrole moyen. Spectre infrarouge: 3220cm^{-1} F (-OH associé), 1675cm^{-1} M (liaison éthylénique). Il possède deux hydrogènes mobiles dosables par la méthode de Zéréwitinoff; Volume trouvé: 14^{cc}, Volume calculé: $14^{cc}1$.
- Forme liquide: $C_{12}H_{24}O_2$. Le spectre infrarouge ne diffère pas du précédent. Il possède également deux hydrogènes mobiles; Volume trouvé: $16^{cc}8$; Volume calculé: $17^{cc}6$.

L'oxydation chromique du γ glycol (X_b) en présence de pyridine conduit au dérivé dihydrofurannique (I_b), identifié par son spectre infrarouge.

Sur Platine d'Adams, sous 100 kg de pression et à une température de 100°, le γ glycol (X_b) absorbe une molécule d'hydrogène pour donner le γ glycol saturé (XI_b) $C_{12}H_{26}O_2$. Le glycol (XI_b) contient surtout le solide F: 93°, il possède deux hydrogènes mobiles dosables par la méthode de Zéréwitinoff. Sur son spectre infrarouge on observe une bande à 3130cm^{-1} (-OH associé) et l'absence des bandes éthyléniques. L'oxydation chromique, en présence de pyridine, du glycol (XI_b) donduit au dérivé hydroxytétrahydrofurannique (IX_b) $C_{12}H_{24}O_2$. Le produit (XI_b) possède un hydrogène mobile. Volume trouvé: $12^{cc}4$, Volume calculé: $12^{cc}2$. Sur son spectre infrarouge on observe une bande à 3330cm^{-1} (-OH associé) et l'absence des bandes éthyléniques. Redistillé, le produit (IX_b) se déshydrate; cette déshydratation est

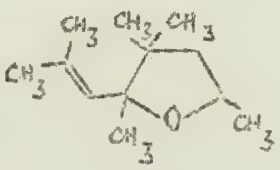
complète après deux distillations successives, et on obtient le dérivé dihydrofuranique ($XXII_b$) $C_{12}H_{22}O$ dont le spectre infrarouge révèle une bande éthylénique à 1670cm^{-1} M. Il n'y a plus de bande hydroxyle.

Notons que l'obtention des dérivés (I_b), (V_b), (VII_b), et ($XXII_b$) nous a permis d'établir définitivement les emplacements des bandes éthyléniques dans leurs spectres infrarouges (47)



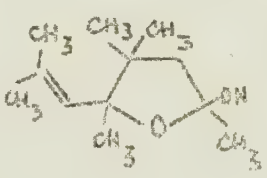
I_b

1673cm^{-1} F



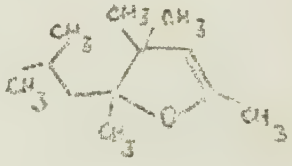
V_b

1673cm^{-1}



VII_b

3370cm^{-1}F
1673cm^{-1}M



$XXII_b$

1670cm^{-1}M

Les liaisons éthyléniques nucléaire et extranucléaire du produit (I_b) apparaissent au même endroit sur le spectre infrarouge. C'est la raison pour laquelle on n'observe qu'une seule bande éthylénique. Ce résultat est en concordance avec ceux trouvés pour les dérivés (I) et (I_a) signalés dans les chapitres I et II.

b) CAS DES γ GLYCOLS (X) ET (XI)

Nous avons pu obtenir le γ glycol éthylénique (X) $C_{14}H_{28}O_2$ par hydrogénation - essai n°2 - Spectre infrarouge: 3220cm^{-1} F (-OH associé), 1670cm^{-1} M (liaison éthylénique), 975cm^{-1} F (-CH-CH-trans, déformation). Il possède deux hydrogènes mobiles dosables par la méthode de Zéréwitinoff. Si on prolonge la durée de l'hydrogénation dans l'autoclave, on obtient le γ glycol saturé (XI) $C_{14}H_{30}O_2$. Spectre infrarouge: 3200cm^{-1} F (-OH associé), on observe l'absence des bandes éthyléniques. Le produit (XI) possède deux hydrogènes mobiles (Zéréwitinoff). Ainsi l'hydrogénolyse du produit (VII) est plus facile que l'hydrogénation de la liaison éthylénique extranucléaire, bien que celle-ci soit de nature bi-secondaire. C'est un argument en faveur de l'hypothèse d'un encombrement stérique, invoquée pour expliquer les difficultés rencontrées dans les hydrogénations du produit (I) (chapitre I).

L'oxydation chromique en présence de pyridine du γ glycol (XI) conduit, après une distillation soignée du produit oxydé, au dérivé dihydrofurannique (XXII) $C_{14}H_{26}O$ dont le spectre infrarouge présente une bande éthylénique à 1670cm^{-1} M. La seule différence notable dans les spectres infrarouges des produits (I) et (XXII) est uniquement dans l'absence dans le spectre du produit (XXII) de la bande de déformation des hydrogènes de la liaison R-CH-CH-R' à 975cm^{-1}.

c) CAS DU γ GLYCOL (XI_a)

Nous n'avons pas cherché à obtenir le γ glycol éthylénique (X_a) qui n'est pas utile dans la préparation du produit ($XXII_a$). Nous pensons qu'au besoin il suffirait d'opérer comme l'essai N°2 du tableau relatif au produit (VII).

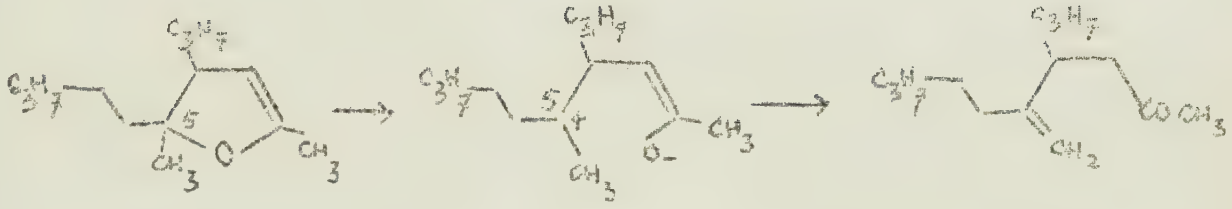
Le γ glycol (XI_a) $C_{14}H_{30}O_2$ possède deux hydrogènes mobiles dosables par la méthode de Zérewitinoff. Son spectre infrarouge présente une bande à 3200cm^{-1} F (-OH associé). On n'observe pas de bande éthylénique. L'oxydation chromique du produit (XI_a) conduit au dérivé dihydrofurannique ($XXII_a$) $C_{14}H_{26}O$. Spectre infrarouge: 1670cm^{-1} M. Il ne diffère du spectre du produit (I)$_a$ que par l'absence de la bande à 977cm^{-1}.

ISOMÉRISATION DES DÉRIVÉS (XXII)

Comme pour les dérivés (I) nous faisons isomériser les dérivés (XXII) en présence d'une trace d'acide acétique ou en phase vapeur sur oxyde de zinc.

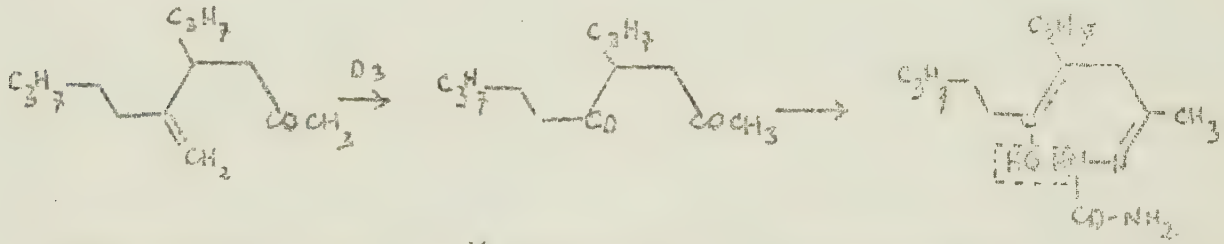
a) CAS DU DÉRIVÉ (XXII)

Le produit (XXII en solution dans le cyclohexane en présence d'une trace d'acide acétique, s'isomérise, à une température de 130°, en une cétone éthylénique $C_{14}H_{26}O$. Spectre infrarouge: 1710cm^{-1} ($\gtrless$C=O non conjugué), 1640cm^{-1} M ($\gtrless$C=C$\lessdot$ non conjugué), 890cm^{-1} M (CH_2=C$\lessdot$). Nous proposons le schéma réactionnel suivant:



XXII XXIII

Le carbocation 5 donne une liaison éthylénique avec le groupement méthyl en 5 et conduit surtout au produit (XXIII). La présence du groupement vinylique $CH_2=C$ est révélée par la présence de la bande à 890cm^{-1} sur le spectre infrarouge. Nous avons pu confirmer la structure du produit (XXIII) par une dégradation par l'ozone:

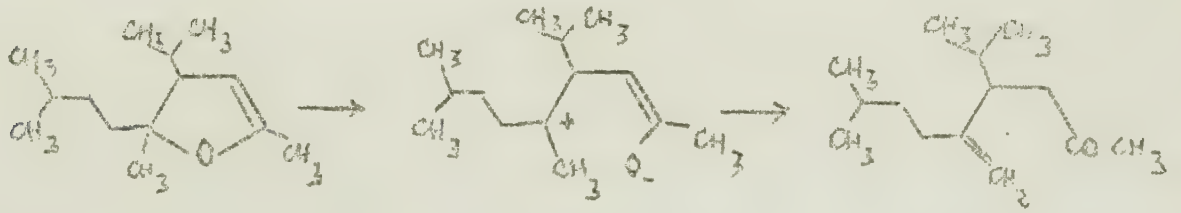


Cette dégradation donne une dicétone $C_{14}H_{26}O$. La monosemicarbazone de cette dicétone se cyclise en un dérivé du dihydropyridazine $C_{14}H_{25}ON_3$; F: 142°. (48)

L'isomérisation en phase vapeur sur oxyde de zinc à 420-430° du produit (XXII) conduit au même produit (XXIII).

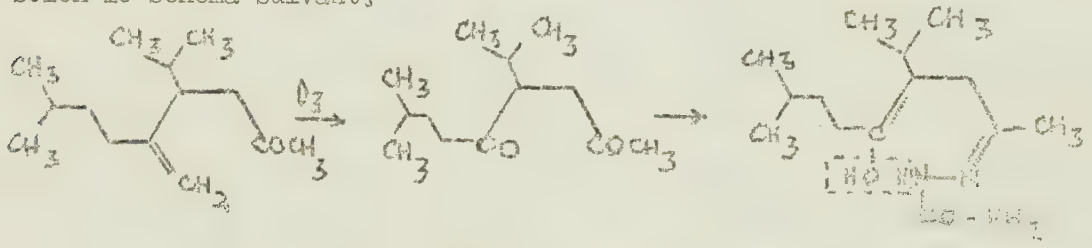
b) CAS DU DERIVE ($XXII_a$)

Comme le produit (XXII), le produit ($XXII_a$) s'isomérise, en présence d'une trace d'acide acétique, ou en phase vapeur sur oxyde de zinc, en une cétone éthylénique non conjuguée ($XXIII_a$) $C_{14}H_{26}O$.



$XXII_a$ $XXIII_a$

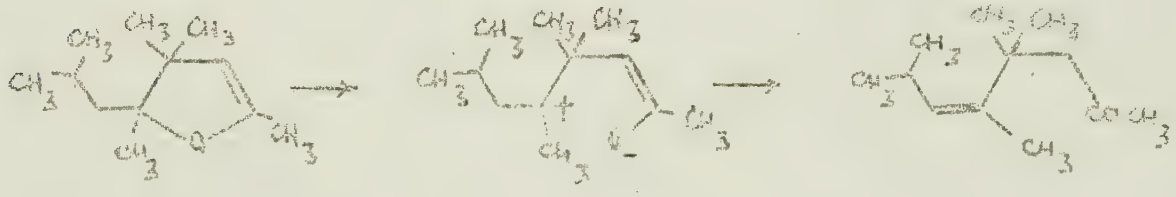
Sur le chromatogramme en phase vapeur du produit ($XXIII_a$), effectué sur silicone comme support, on observe un seul pic. Son spectre infrarouge: 1710cm^{-1} M (CH_2=C< déformation). Semicarbazone $C_{15}H_{29}ON_3$ F: 94-95°. La dégradation par l'ozone de la cétone ($XXIII_a$) donne, après hydrolyse de l'ozonide, une γ dicétone selon le schéma suivant:



L'analyse chromatographique en phase vapeur de la γ dicétone donne un seul pic. La monosemicarbazone du produit se cyclise aussi en un dérivé du dihydropyridazine $C_{14}H_{25}ON_3$ F: 188°-189°.

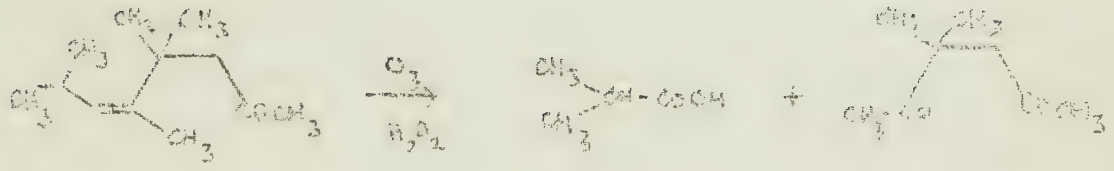
c) CAS DU DÉRIVÉ ($XXII_b$)

L'isomérisation du produit ($XXII_b$) en présence d'acide acétique exige des conditions plus énergiques que ses homologues précédents, et pour cause on obtient 50 % de dimère à côté de la cétone éthylénique ($XXIII_b$) attendue.



$XXII_b$ $XXIII_b$

La cétone ($XXIII_b$) $C_{12}H_{22}O$ diffère de ses homologues (XXIII) par la position de la liaison éthylénique. Sur le spectre infrarouge: 1715cm^{-1} (C=O non conjugué), on n'observe pas de bande à 890cm^{-1} caractéristique du groupe vinylique CH_2=C< mais une bande à 852cm^{-1} M, bande de déformation d'une liaison >C=CH-, et la bande éthylénique elle-même a une fréquence plus élevée (1670cm^{-1}). Le produit ($XXIII_b$) donne une semicarbazone $C_{13}H_{25}ON_3$ F: 154-155°. Sa dégradation par l'ozone conduit à une γ dicétone ($XXIV_b$) $C_8H_{14}O_2$ selon le schéma suivant:



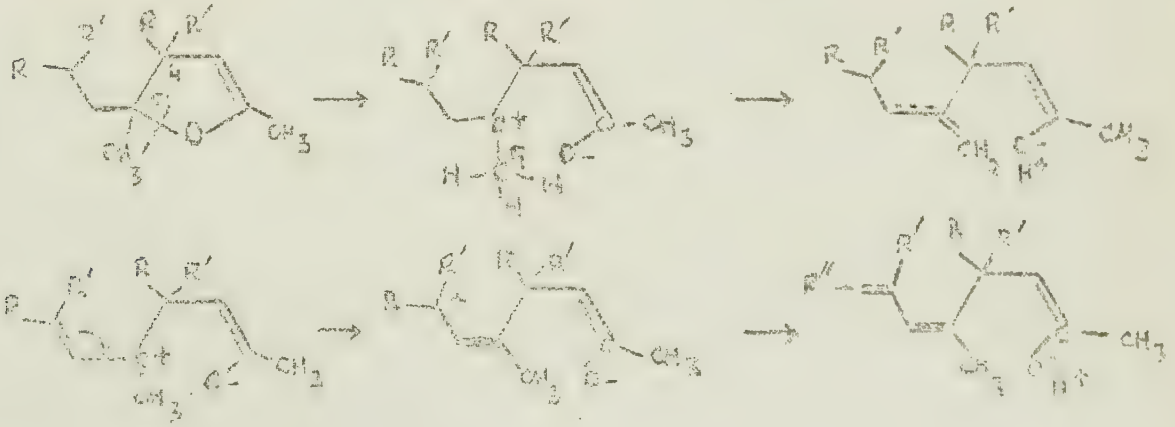
$XXIII_b$ $XXIV_b$

Le produit (XIV_b) donne une bis dinitrophénylhydrazone jaune, $C_{29}H_{22}O_8N_8$, F: 222°-223°. Sous l'action oxydante de l'hypobromite de sodium, elle se transforme en acide αα diméthyl succinique F: 140°-142° (49).

A côté de la cétone éthylénique ($XXIII_b$) on obtient un produit à point d'ébullition élevé $E_{0,6}$: 130°-133° dont l'analyse correspond à la formule $C_{12}H_{22}O$. Un dosage de la fonction cétonique par l'hydroxylamine révèle l'absence de cette fonction. Il a une masse moléculaire de 340 (Méthode de Rast) (50), valeur calculée pour un dimère 364.

Nous n'avons pas poussé plus loin son étude. L'isomérisation en phase vapeurdu produit ($XXII_b$) donne le même produit ($XXIII_b$), mais on n'observe pas de formation de dimère.

Nous remarquons que les isomérisations des dérivés (XXII) ne conduisent pas aux dérivés cyclopropaniques, mais à des cétones éthyléniques linéaires, comme dans les cas des dérivés (I) et (I_a). Nous pouvons essayer de faire une hypothèse sur les mécanismes de ces isomérisations. Il semble qu'il y ait d'abord une coupure ionique du cycle dihydrofurannique suivant le schéma suivant:



Le carbocation forme une liaison éthylénique avec un carbone voisin, et il y a libération d'un proton qui vient se fixer sur l'oxygène porteur d'une charge négative. Dans les cas des produits (I) où il y a la présence d'un groupement allylique, il peut y avoir transfert de charge en bout de chaîne, suivant le schéma, ce qui explique la formation des produits (XIII) et ($XIII_a$). On peut se demander pourquoi il ne se formerait pas de liaison éthylénique entre le C_4 et le C_5 dans les cas des composés (I), (I_a) et (XXII), ($XXII_a$) (R'=H). Nous ne saurions y répondre, sinon que leur présence nous a échappé. Nous avons vérifié la pureté des produits isomérisés (XII) et (XIII) et des cétones provenant de leur dégradation par la chromatographie en phase vapeur sur silicone ou sur diéthylène glycol succinate. D'après leurs formules, leurs points d'ébullition seraient plus élevés que ceux des produits (XII) et (XIII), et ils seraient restés dans les résidus.

Dans aucun cas, nous n'avons obtenu de dérivés cyclopropaniques ou de dérivés cyclopenténiques du type XV (15), ni de dérivés cyclopenténiques non conjugués provenant d'une transposition normale d'oxyde mixte vinylique et allylique (36).

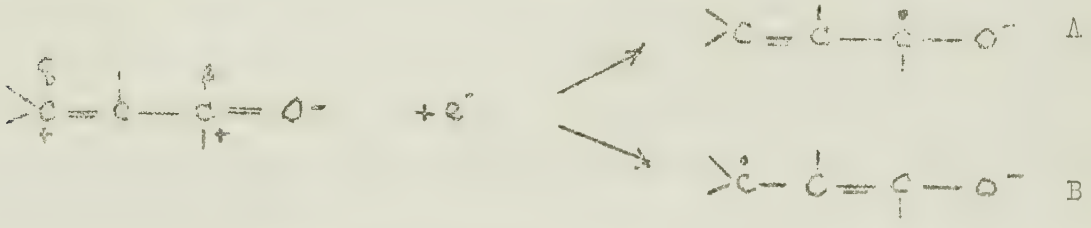
CHAPITRE IV

Dans les deux premiers chapitres, nous avons établi, d'une façon formelle, les structures des produits duplicatifs obtenus dans les réductions des deux cétones éthyléniques étudiées. Nous pouvons en déduire qu'il n'y a pas de sélectivité dans ces réductions. Si on fait varier la température des réductions, on ne change pas, de façon notable, les proportions des produits.

Or, on obtient, dans des cas de composés carbonylés simples, des réductions totalement ou partiellement sélectives:
Les aldéhydes α éthyléniques réduits par le zinc-acide acétique donnent des α glycols αα'diéthyléniques. A un potentiel de réduction plus élevé, celui du magnésium-acide acétique, ils donnent surtout des hydroxyfuranniques (51). La méthyl-vinyl cétone, avec le zinc-acide acétique, donne principalement des α glycols diéthyléniques; avec l'amalgame de sodium, elle donne surtout l'octanedione 2-7 (52).

Pour expliquer ces résultats, on est amené à considérer les effets électroniques et stériques mis en jeu.

Il est admis, d'après les études polarographiques des aldéhydes et des cétones α éthyléniques, que les réductions se font par un processus radicalaire (53). Au premier stade, il y a fixation d'un électron sur un centre positif, β ou δ, du système conjugué, pour donner un radical A ou B:

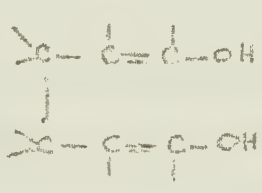


Ce stade gouverne l'orientation de la réduction, il pourrait être réversible. On aura une sélectivité si l'un des deux radicaux prédomine.

Le deuxième stade, secondaire celui-ci (54), est l'addition du proton, que l'on peut figurer sur l'oxygène, porteur d'une charge négative. En milieu acide, cette addition est réversible; en milieu alcalin, elle doit se faire par l'intermédiaire de l'hydrogène d'une molécule d'eau.

Ces radicaux, formés dans le milieu réactionnel, vont se réunir, selon leurs orientations préférentielles, près de la surface du métal, en A-A, B-B ou A-B, pour donner les α glycols, les ξ dicétones et les hydroxyfuranniques:

A - A



B - B

A - B

Dès lors apparaissent deux effets qui sont prédominants dans ces réductions: l'effet électronique qui décide du pôle d'attaque, β ou δ , c'est-à-dire de la formation du radical A ou B; l'effet stérique qui influe sur l'orientation de ces radicaux près de la surface du métal, et par conséquent sur leurs combinaisons.

Nous avons vu, au début du chapitre, les sélectivités obtenues par une simple variation du potentiel de réduction. Comme effets stériques, nous pouvons citer les travaux entrepris au laboratoire avec des cétones encombrées sur le C_β (55) sur le C γ (56).

Au point de vue des effets stériques, la butylidène et l'isobutylidène acétone se rangent parmi les cétones encombrées sur les C_β et C δ . Ces encombrements sont presque équivalents. On peut donc prévoir que l'effet stérique joue un rôle minime dans la sélectivité de la réduction. Quant à l'effet électronique, il est plus important, sans toutefois l'être assez pour procurer une nette sélectivité.

Nous reproduisons ci-dessous les résultats obtenus dans les réductions effectuées avec le zinc-acide acétique, le magnésium-acide acétique, et l'amalgame de sodium-eau (à -25°).

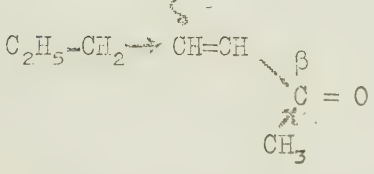
	Butylidène acétone			Isobutylidène acétone		
	Zinc CH_3COOH	Mg CH_3COOH	Na Hg	Zn CH_3COOH	Mg CH_3COOH	Na Hg
Furannique	40	40	35	33	33	32
Glycol	37	39	16	53	53	20
Dicétone cétol	23	21	49	14	14	48

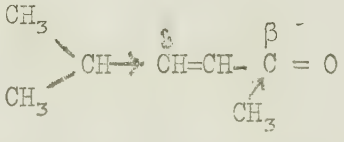
Les pourcentages sont calculés sans tenir compte des produits de réduction simple.

Une première chose frappante est la similitude des résultats obtenus avec le zinc ou le magnésium. Dans d'autres cas étudiés au laboratoire de Monsieur le Professeur WIEMANN, on a pu prouver que des électrons, difficilement lâchés par le zinc (-0,75 volt), attaquent préférentiellement le pôle C_β, plus positif que le pôle C δ du système conjugué: (57)

et donnent une réduction plus ou moins sélective en glycol α. Avec le magnésium, dont le potentiel est -2,5 volts, les électrons sont plus mobiles; ils peuvent atteindre les deux pôles β ou δ pour donner les radicaux A ou B.

Nous serions tenté de dire que, dans les deux cétones éthyléniques étudiées les carbones β et δ portent des charges équivalentes.





On pourrait invoquer le fait que l'effet inductif porté sur le C δ par les groupements propyls est plus intense que celui porté sur le C_β par le groupement méthyl. Seulement, cette différence serait trop faible pour contrebalancer l'effet mésomère exercé par l'oxygène. Nous pensons qu'il pourrait s'agir d'un transfert de charge du C_β au C δ par mésomérie:

De cette façon, l'attaque peut se faire sur le C_β ou C_δ sans qu'il y ait intervention du potentiel de la réduction.

Une autre particularité est une abondance relative d'α glycols par rapport aux dicétones. Cette abondance est plus accentuée dans le cas de l'isobutylidène acétone. Nous pouvons l'expliquer par l'effet stérique. Le carbone C_β est plus dégagé que le C_δ dans la butylidène acétone; il l'est encore davantage dans l'isobutylidène acétone. Avec l'amalgame de sodium, on observe un phénomène inverse. Il y a une nette prédominance de dicétone, c'est à dire de radicaux B. L'alcalinité du milieu semble favoriser la forme d'ion énolate, générateur de ces radicaux. La formation des dérivés furanniques nécessite un apport conjugué des deux radicaux A et B. Leur abondance doit être porportionnelle à celle d'un de ces radicaux le plus défavorisé. Pour raisonner d'une façon simpliste, si A est moins nombreux que B et si n est la quantité totale de radicaux A, on aurait $\frac{n}{2}$ dérivés furanniques et $\frac{n}{4}$ dicétones. C'est bien ce que nous pouvons observer dans les deux tableaux ci-dessus. Ce partage s'applique seulement dans ces cas spéciaux où les encombrements sur les C_β et C_δ sont équivalents; il n'y a pas d'orientation préférentielle à la surface du métal. C'est aussi la raison pour laquelle l'effet de la température, important dans d'autres cas (58), continue à se manifester ici, mais avec moins d'intensité.

CONCLUSION

Nous avons entreprus l'étude de la réduction duplicative de la butylidène acétone et de l'isobutylidène acétone par le zinc et l'acide acétique, par le magnésium et l'acide acétique, et par l'amalgame de sodium et l'eau. Ces réductions ne sont pas sélectives, elles conduisent aux dérivés duplicatifs suivants; les dihydrofuranniques, les β cétols cyclopentaniques, les α glycols αα' diéthyléniques et les ξ dicétones. La structure de chacun de ces produits a été étudiée par spectrographies infrarouge et ultra-violette, par des réactions chimiques caractéristiques de chaque fonction existant sur la molécule, et par dégradation systématique par l'ozone. Les résultats des réductions à des potentiels différents apportent une contribution à la compréhension du mécanisme de ces réductions. Ils confirment l'hypothèse de la formation des radicaux A et B et de leurs combinaisons A-A, A-B et B-B, d'abord par la présence de tous les produits prévus théoriquement, et ensuite par la quantité relative de chaque produit proportionnelle à la probabilité d'existence de chaque radical A ou B. Notons que nous avons préparé des γ cétols du type A-B et nous avons trouvé qu'ils se cyclisent bien, dans le milieu réactionnel même, en hydroxytétrahydrofurannique. Il reste une seule chose que nous n'avons pas pu résoudre, c'est la cyclisation de l'ξ dicétone (IV) en β cétol (II). Cette cyclisation en milieu alcalin conduit directement à la cétone éthylénique conjuguée du β cétol (II).

Nous avons également étudié l'isomérisation des dérivés dihydrofuranniques de types (I) et (XXII). Les produits (XXII) sont préparés à partir des produits (I) par une chaîne de réactions. A savoir: hydratation des produits (I) en hydroxytétrahydrofurranniques, hydrogénation hydrogénolysante de ces derniers en δ glycols secondaires-tertiaires, oxydation chromique en présence de pyridine de ces δ glycols en δ cétols, et déshydratation des δ cétols en produits (XXII). Cette étude est faite sur cinq dérivés (I), (I_a), et (XXII), ($XXII_a$), ($XXIII_b$). Nous avons fait des isomérisations en présence d'acide acétique et en phase vapeur sur oxyde de zinc. Elles conduisent à des cétones éthyléniques linéaires par une coupure ionique du cycle furannique. Les structures de chaque cétone éthylénique sont confirmées par dégradation systématique par l'ozone.

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

Les spectres infrarouges ont été pris sur un spectrographe PERKIN-ELMER 21 à double faisceau.

Les spectres ultra-violets ont été pris sur un appareil BECKMANN DK 2.

Les chromatographies en phase vapeur ont été faites sur un appareil PROLABO dans les conditions suivantes:

- Colonne en acier inoxydable L = 4m ϕ = 6/8mm .
- Support brique Cilocel C_{22} , lavée aux acides ϕ = 60-80 mash
- Phase stationnaire:

  20 % d'huile de silicone rubber (Wilkens-inst.), Température d'utilisation: 0 à 350°

  20 % de succinate de diéthylène glycol (Wilkens-inst.). Température d'utilisation: 0 à 200°

- Injections: 1 à 5 μ l.

CHAPITRE I

REDUCTION DUPLICATIVE DE LA BUTYLIDÈNE ACÉTONE PAR L'AMALGAME DE SODIUM

A. L'amalgame de sodium préparé à partir de 38g de sodium et 12 Kg de mercure est introduit dans un vase de 3 litres avec 200ml de méthylal anhydre. (l'usage du méthylal est utile à -25° car il empêche la formation de glaçons dans le milieu réactionnel (59), aux températures plus élevées on utilise l'éther), on agite et refroidit par un bain d'acétone-carboglace à -25°. Puis lentement et simultanément on fait tomber dans le vase 300ml d'eau et une solution de 120g (1,07 M) de butylidène acétone dans 300ml d'eau et de méthylal. Après 1 heure tout est ajouté; on laisse agiter encore 2 heures. On extrait la phase éthérée du milieu et la lave à neutralité à l'eau. La solution éthérée est ensuite sèchée sur sulfate de soude anhydre et distillée. Après élimination de l'éther on distille sous vide.

E_{30}: 64-90° 32g; $E_{0,4}$: 67-80° 14g; $E_{0,4}$: 80-100° 1g; $E_{0,4}$: 100-110° 13g; $E_{0,4}$: 110-115° 33g; $E_{0,4}$: 115-118° 10g. Résidu distillable: 7g. A la deuxième distillation on obtient:

$E_{0,6}$: 80-82° 24g; $E_{0,6}$: 82-103° 2g; $E_{0,6}$: 106-108° 27g; $E_{0,6}$: 108-114° 15g. Résidu distillable: 9g.

La première fraction $E_{0,6}$: 80-82° redistillée donne le dérivé dihydrofuranique (I) E_{13}: 113-114° $C_{14}H_{24}O$. Le reste est un mélange que nous ne pouvons pas séparer en ses constituants, même après plusieurs distillations successives effectuées sur une colonne à bande tournante Haage d'environ 50 plateaux théoriques. Le spectre infra-rouge révèle la présence d'un glycol et d'un composé cétonique: 3330cm^{-1} F (OH associé), 1710cm^{-1} F (>C=O), 973cm^{-1} F (-CH=CH-trans, déformation)

Pour séparer ces corps on utilise le réactif T (4). On fait bouillir à reflux pendant 2 h30 le mélange suivant: 42g de produit D, 0,185 M, 63g de réactif T 0,376 M, 63ml acide acétique glacial, 500 ml d'alcool. Après refroidissement on neutralise le mélange avec une solution de 30g de soude en pastilles dans 3 l 5 d'eau glacée. On extrait deux fois à l'éther pour séparer le glycol. La phase aqueuse restante est acidifiée par 210ml d'acide chlorhydrique concentré et abandonnée pendant 1 h. Une deuxième extraction à l'éther de cette solution acide donne la fraction cétonique. On obtient ainsi 7g de glycols (III) et 21g de produits cétoniques. La fraction cétonique redistillée soigneusement donne le β cétol (II) et l'ε dicétone (IV). Il n'est pas possible d'évaluer la quantité de dicétone (IV) dans ce mélange autrement que par la quantité de bis dinitro-phénylhydrazone obtenue. Son obtention à l'état pur par plusieurs distillations successives à la colonne à bande tournante Haage nous oblige à enlever plusieurs fractions intermédiaires. Le calcul selon le poids obtenu, dans ce cas, ne sera plus valable.

B. Réduction à 5°. Expérience n°4.

L'amalgame est préparé avec 45g de sodium et 12Kg de mercure. On met 190g de butylidène acétone, 500 ml d'eau et 900ml d'éther dans un vase de 3 litres. Un mélange glace-sel maintient la température aux environs de 5°. On fait couler goutte à goutte l'amalgame de sodium dans ce mélange. Cette addition dure 3 h. On laisse agiter encore 2 h. puis on extrait la phase éthérée. Cette méthode est plus simple que la précédente. La séparation des différents produits est faite comme dans le procédé A. Tête: 35g; dihydrofurannique I: 37g; mélange: 92g { glycol III: 15g, cétonique: 70g.

ÉTUDE DU DIMÉTHYL-2-5n PROPYL-4 n PENTÉNYL-5 DIHYDRO-4-5 FURANNE

Caractéristiques physiques:

E_{13}: 113-114°, n_D^{19}: 1,4631, d_4^{20}: 0,873; Constante diélectrique: ε: 2,77; R.M.: 66, calculée: 63,55. Analyse $C_{14}H_{24}O$: Calculée C% 80,71 H% 11,61, Trouvée: C 80,95 H 11,60. Spectre infra-rouge: 1673cm^{-1} F et fine (>C=C<), 973cm^{-1} F (R-CH=CH-R' trans, déformation).

Hydrogénation du produit (I)

a) Sur Nickel de Raney.

On hydrogène 4g616 de produit (I) en solution dans 15ml d'alcool en présence d'environ 1g de nickel de Raney. Après 66 heures, le produit (I) absorbe 523 ml d'hydrogène. Le volume théorique calculé pour une liaison éthylénique est de 525ml. Après avoir séparé le Nickel de Raney (par décantation), on distille un produit E_{15}: 128° dont le spectre infra-rouge présente les mêmes bandes éthyléniques à 1670cm^{-1} et 975cm^{-1} que le produit (I). Analyse: $C_{14}H_{26}O$: Calculée: C% 79,93 H% 12,46 Trouvée: 79,71 12,40.

b) sur Platine d'Adams.

2g du produit (I) sont introduits avec 10ml d'alcool à 95% et une petite quantité de Platine d'Adams dans une fiole à hydrogéner. On opère à la température ordinaire, sous 80 Kg pendant 6 heures. On décante le platine, on rince plusieurs fois à l'éther pour enlever les dernières traces d'alcool qui peuvent rester dans les pores du catalyseur (60).

Après élimination du solvant sous vide, on distille un produit E_{20}: 123° n_D^{22} : 1,4425. Spectre infra-rouge: absence de bandes éthyléniques. Analyse $C_{14}H_{88}O$: Calculée: C% 79,18 H% 13,29 Trouvée: 78,90 13,17 .

Action du mélange acide acétique-acétate de sodium

Dans un erlenmeyer bouché on met 12g du produit (I), 2g d'acétate de sodium fondu et 4ml d'acide acétique à 90%. Après une nuit on dilue le mélange par dix fois son volume d'eau; on neutralise par une solution saturée de carbonate de sodium, extrait le produit à l'éther, lave la solution éthérée et on la sèche sur du sulfate de soude anhydre. L'éther éliminé, on distille sous un vide poussé pour diminuer les risques de déshydratation du produit: $E_{0,4}$: 71-88° 2g5; $E_{0,4}$: 90-98° 7g; $E_{0,4}$: 100-118° 1g5. Spectre infrarouge de la fraction: $E_{0,4}$: 90-96° 3330cm^{-1} M (-OH associé), 1670cm^{-1} M (-CH=CH-), 975cm^{-1} F (-CH=CH-trans, déformation).

Dosage de Zéréwitinoff: Trouvé: 11ml, Calculé: 11ml2.

Néanmoins on n'arrive pas à l'avoir pur car il se déshydrate au cours des distillations. La meilleure analyse obtenue est encore assez éloignée de la valeur théorique, bien qu'elle soit très loin de la formule du produit (I). Analyse $C_{14}H_{26}O_2$ Calculée: C% 74,28 H% 11,58 Trouvée: 75,16 11,53. $C_{14}H_{24}O$: Calculée 80,71 11,61.

Le produit $E_{0,4}$: 100-118° redistillé donne $E_{0,7}$: 120° produit très visqueux; son spectre IR présente une bande cétonique large et intense à 1720cm-1, une bande éthylénique à 1675cm-1 et une bande de déformation à 975cm-1. L'analyse correspond à la formule $C_{16}H_{28}O_3$ de l'acétine (VIII). Analyse $C_{16}H_{28}O_3$: Calculée %: 71,60 H% 10,52, Trouvée 71,10 10,64.

Hydrogénation du produit (VII)

a) Sur Nickel de Raney.

On hydrogène 1g99 de produit (VII) en solution dans 10ml d'alcool et en présence d'environ 1g de Nickel de Raney. Après 43 heures le produit (VII) absorbe 222ml d'hydrogène. Le spectre infra-rouge du produit obtenu est semblable à celui du produit (V). Le produit (VII) se déshydrate au cours de l'hydrogénation.

b) Sur Platine d'Adams.

Afin de diminuer les risques de déshydratation complète du produit (VII) nous avons opéré sous pression. 25g du produit VII sont hydrogénés pendant 30 minutes dans l'autoclave à 20° sous 80 Kg de pression en présence de 25ml d'éther et environ 2g de Platine d'Adams. Après un lavage soigné du catalyseur à l'éther, et élimination du solvant sous vide, on distille un produit E_i: 80° dont le spectre infra-rouge est identique au produit (VI) obtenu par hydrogénation sur Platine du produit (I). La même hydrogénation effectuée en présence d'une trace de soude n'a pas changé le résultat.

c) Sur le Nickel de Raney en présence de soude.

22g de produit (VII), 30 ml d'alcool et 3ml d'une solution de soude 5N sont mis à hydrogéner dans l'autoclave sous 100 Kg de pression et 60-65° pendant 5h. Après avoir enlevé le Nickel de Raney, lavé la solution alcoolique à neutralité, et éliminé le solvant, on obtient par distillation: $E_{0,6}$: 75-90° 5g; $E_{0,6}$: 90-100° 8g; $E_{0,6}$: 110-120° 5g; Résidu: 1g. Après une deuxième distillation on obtient 10g de mélange de produits (I) et (VII) et 4g de glycol éthylénique (X) $C_{14}H_{28}O_2$, $E_{0,6}$: 120-123°. Spectre infra-rouge: 3220cm-1 F (OH associé), 1670cm-1 M (-CH=CH-), 975cm-1 F (-CH=CH-trans, déformation).

Dosage des hydrogènes mobiles: Trouvé: 22ml 6. Valeur calculée pour deux hydrogènes mobiles: 25ml 4. Analyse: $C_{14}H_{28}O_2$: Calculée: C% 73,63 H% 12,36, Trouvée: 73,64, 12,85.

d) Sur Nickel de Raney en présence de potasse.

3g de produit (VII), 16ml d'alcool, et 8ml de potasse alcoolique 2N sont introduits dans une fiole à hydrogéner sous pression avec environ 6g de Nickel de Raney. L'hydrogénation est faite pendant 20 h sous 90 Kg et 80°. Après le traitement habituel de lavage et de sèchage et d'élimination du solvant, on distille: $E_{1,5}$: 84-106° 3g; $E_{1,5}$: 110-126° 2g; $E_{1,5}$: 128-140° 20g; Résidu: 2g. Après une deuxième distillation on obtient un glycol $E_{1,5}$: 140° incolore très visqueux. Spectre infra-rouge: 3200cm^{-1} F (OH associé). Absence de bande éthylénique. Dosage des hydrogènes mobiles: Trouvé: 23ml. Valeur théorique pour deux hydrogènes mobiles: 25,5ml. Analyse: $C_{14}H_{30}O_2$: Calculée: C% 72,98 H% 13,13; Trouvée: 73,08 12,92.

e) Sur Nickel platiné (13)

5g de produit (VII) en solution dans 15ml de potasse alcoolique 0,1 N et environ 1g de Nickel platiné sont hydrogénés à 100° sous 100-110 Kg de pression pendant 7h30. Après le traitement habituel, on distille un glycol saturé (XI) identifié par son spectre infra-rouge.

f) Sur Platine en présence de soude.

5g de produit (VII), 15ml de potasse alcoolique 0,1 N et environ 0,5gde platine d'Adams sont hydrogénés sous 90 Kg d'hydrogène à 20°, pendant 7 h. Après le traitement habituel, on obtient le produit (VI).

Isomérisation par l'acide acétique du produit (I)

24g de produit (I), 25ml de cyclohexane Merck et 0ml 5 d'acide acétique glacial sont mis dans l'autoclave sous une pression de 5 Kg de gaz carbonique. L'autoclave est agité et chauffé à 100°, ce qui fait monter la pression à 30 Kg environ. L'opération dure 4 h. Après le traitement habituel de neutralisation de lavage et d'élimination du solvant, on distille: E_6: 75-95° 1g; E_6: 97-102° 10g6; E_6: 105-115° 1g; E_6: 116-120° 2g; E_6: 120-124° 6g; Résidu: 2g. Après une deuxième distillation on obtient deux produits E_7: 103° et E_7: 125°.

Produit E_7: 103°: Spectre infrarouge: 1710cm^{-1} F ($>C=O$); 1600cm^{-1} f ($>C=C<$ conjuguée); 960cm^{-1} M (-CH=CH-trans, déformation); 891cm^{-1} M ($CH_2=C<$,

déformation). Spectre ultra-violet: λ max: 232,5 mμ ; ε = 20.400. Analyse: $C_{14}H_{24}O$: Calculée %: C 80,71 H 11,61; Trouvée %: C 80,27 H 11,54. Produit E_7: 125°: Spectre infrarouge: 1710cm^{-1} (>C=O); 1610cm^{-1} f (>C=C<). Spectre ultra-violet: λ max: 238,5 mμ ; ε = 28.200.
Analyse $C_{14}H_{24}O$: Calculée %: C 80,71 H 11,61; Trouvée %: C 80,55 H 11,21.

Ozonisation: (Produit (XII):

3ml du produit (XII) sont mis dans 20 ml de chloroforme pur et soumis à l'action d'un courant d'ozone à -25°. Après 1 heure 30' on arrête, évapore le chloroforme sous vide à la température ambiante. Il reste dans le ballon une huile à laquelle on ajoute doucement 15ml d'eau et 10 ml d'eau oxygénée à 110 volumes. On chauffe à reflux pendant 3 h. Après refroidissement le mélange est rendu alcalin par addition de soude. On extrait à l'éther la phase neutre et acidifie la phase aqueuse par l'acide sulfurique concentré pour libérer l'acide organique. On obtient 1g1 d'acide que l'on distille sur une petite colonne en maintenant le bain à 130-140°. On obtient un distillat E_{20}: 60-70° que l'analyse donne $C_4H_8O_2$; il s'agit de l'acide butyrique.
Analyse: Calculée %: C 54,54 H 9,15; Trouvée %: C 54,69 H 8,95.

En suite on doit chauffer le bain à 220° pour distiller une deuxième fraction: E_{20}: 165° dont l'analyse correspond à laformule $C_8H_{14}O_3$ du céto-acide. Analyse: Calculée %: C 60,74 H 8,92; Trouvée %: C 60,99 H 8,94.

Le céto acide donne une dinitro 2,4 phénylhydrazone jaune $C_{14}H_{18}O_6N_4$: F: 174°. Analyse: Calculée %: C 49,70 H 5,36 N 16,56; Trouvée %: C 49,43 H 5,11 N 16,70.

500g du céto acide sont oxydés pendant une nuit par une solution d'hypobromite de sodium, obtenue à partir de 0,5ml de brome, 1g de soude et 10ml d'eau; on obtient du bromoforme et l'acide α n propyl succinique connu F: 91-92°.

La phase neutre séparée après la destruction de l'ozonide s'élève à 1g1. Nous ne l'avons pas étudiée.

Produit (XIII).

1g5 du produit (XIII) en solution dans 20ml de chloroforme sont ozonisés à -30° pendant 1h30. Après élimination du chloroforme, on traite l'ozonide par une solution alcaline de nitrate d'argent (5g1 dans 10ml d'eau). On ajoute, goutte à

goutte et sous agitation, une solution de 1g2 de soude dans 10ml d'eau. Il y a précipitation d'oxyde d'argent noir. Après 2 h on filtre, extrait la phase neutre à l'éther, et libère l'acide organique par l'acide sulfurique.

La phase neutre pèse 550mg, son analyse correspond à la formule $C_5H_{16}O_2$. Analyse: Calculée %: C 69,19 H 10,32; Trouvée %: C 69,32 H 9,82.

Elle donne une bis dinitro 2-4 phénylhydrazone jaune F: 171°: Analyse $C_{12}H_{24}O_8N_8$: Calculée %: C 48,83 H 4,68 N 21,70; Trouvée %: C 49,08 H 4,80 N 21,8

La fraction acide pèse 100mg. Nous n'avons rien pu obtenir de concluant dans cette faible quantité. L'oxydation par le nitrate d'argent n'a pas réussi.

Isomérisation en phase vapeur du produit (I)

A. Sur des anneaux de Fenske:

Le tube à catalyse de 24mm de diamètre, rempli d'anneaux de Fensko sur une longueur de 20cm, est fixé verticalement. Le haut du tube est muni de trois ouvertures, dont l'une communique par un robinet avec un générateur d'azote sec, exempt d'oxygène; la deuxième est reliée au manomètre; sur la troisième, on fixe une ampoule à brome contenant le produit (I). La sortie du tube, en bas, est reliée à la trompe à eau à travers un piège refroidi à -60°, -70°. On purge le tube à catalyse plusieurs fois à l'azote, à la température choisie pour l'isomérisation. On coupe ensuite l'arrivée d'azote par le robinet et on fait le vide dans l'appareil pendant toute la durée de l'opération. De cette façon le produit isomérisé est immédiatement aspiré hors du tube à catalyse, et piégé à -60°. Le produit (I) est introduit par l'ampoule à brome. On règle le débit de façon à maintenir le vide à 5 mm près. Nous portons dans le tableau ci-dessous les résultats obtenus dans quelques isomérisations types:

N°	Produit	Benzène	t°	Durée	(I) récupérée	Produit transposé
1	10g	10^{cc}	320	1 h	6g	0
2	13g	-	360	-	7g	2g
3	10g	-	400	2 h	3g	3g5

Il faut opérer à une température très élevée pour avoir une isomérisation. Aussi avons-nous essayé de remplacer les anneaux de Fenske par l'oxyde de zinc. Nous avons rempli le tube à catalyse sur une longueur de 20cm par des couches alternées d'oxyde de zinc pur et de pierres ponces.

Nous reportons, dans le tableau ci-dessous, les résultats obtenus dans quelques isomérisations types:

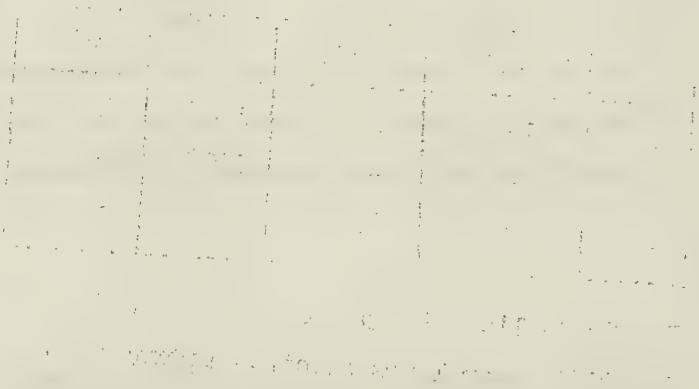
N°	Quantité	Benzène	t°	Durée	(I) récupéré	Produits transposés
1	10	10	180°	1 h	6	1.
2	-	-	250°	-	7	1,5
3	15	15	300°	-	2	9

Des 9g de l'essai n°3, nous avons pu obtenir les produits (XII) (2g) et (XIII) (2g) identifiés par leurs spectres infrarouges.

LE MÉTHYL-1 n PROPYL-3-4 ACÉTYL-5 CYCLOPENTANOL-1

Après la séparation du dihydrofurannique (I) par distillation, il faut traiter le mélange restant dans le ballon par le réactif T pour séparer le glycol (III) des produits cétoniques. Ces derniers donnent, après une première distillation sur une colonne d'environ 4 plateaux théoriques, deux fractions: E_1: 102-108° et E_1: 110°-115° dont les chromatogrammes en phase vapeur sur silicone (appareil PROLABO) révèlent deux pics principaux. Redistillé sur une colonne à bande tournante Haage, nous avons pu séparer deux produits: E_5: 121° et E_5: 130°. Nous proposons la structure (II) au produit E_5: 121°. Spectre infrarouge: 3390cm^{-1} F (OH associé); 1705cm^{-1} F (cétonique). Dosage de Zéréwitinoff: Volume trouvé: 23ml, volume calculé: 23ml 4. Analyse: $C_{14}H_{26}O_2$: Calculée %: C 74,28 H 11,58; Trouvée %: C 74,58 H 11,75. F: 118°./Analyse $C_{15}H_{21}O_2N_3$: Calculée %: C 63,57 H 10,31, N 14,83; Trouvée %: C 63,62 H 10,43 N 14,57.

Semi carbazone



Déshydratation du produit (II)

a) par l'acide paratoluène sulfonique:

50g de produit (II), 100ml de benzène anhydre et 1g d'acide paratoluène sulfonique pur sont chauffés à reflux dans une colonne DEAN et STARK pendant 6 h. On recueille 4ml d'eau; quantité théorique: 4ml. On neutralise la solution benzénique par le carbonate de sodium, lave à l'eau, élimine le solvant et on distille sous vide: $E_{0,8}$: 86-90° 1g; $E_{0,8}$: 90-95° 34g; $E_{0,8}$: 100-110° 8g. Résidu: 5g.

Spectre infra-rouge de la fraction $E_{0,8}$: 90-95° 1705cm^{-1} F ($\gtrless$C=O cétone non conjuguée); 1670cm^{-1} F ($\gtrless$CO conjuguée); 1650cm^{-1} F ($\gtrless$C=C$\lessgtr$ non conjuguée); 1615cm^{-1} F ($\gtrless$C=C$\lessgtr$ conjuguée); 835cm^{-1} f (CH=C$\lessgtr$ déformation).

b) par l'acide acétique:

10g de produit (II), 100ml de benzène anhydre et 4ml d'acide acétique glacial sont chauffés à reflux pendant 6 h. Après le traitement habituel on récupère le produit initial. Il y a une très faible quantité de produit déshydraté. Une durée du reflux plus longue - 20 h - n'a pas donné de résultat meilleur.

c) par l'acide phosphorique:

12g de produit (II) sont chauffés au bain-marie pendant 2 h avec 7ml d'acide phosphorique à 85% et 3ml d'alcool (61). Après le traitement habituel de neutralisation et de lavage, on distille E_1: 75-77° et E_1: 81-82°. Les spectres infrarouges de ces produits sont semblables à ceux obtenus avec l'acide paratoluène sulfonique.

d) par la potasse alcoolique:

15ml de produit (II), 100ml d'une solution de potasse alcoolique à 10% sont chauffés à reflux pendant 3h. Après refroidissement, la majeure partie d'alcool est éliminée sous vide. Le reste est enlevé par une grande dilution dans l'eau. Après un lavage à neutralité on distille un produit E_{15}: 135° qui donne un seul pic à la chromatographie en phase vapeur sur silicone. Spectre infrarouge: 1680cm^{-1} F. ($\gtrless$CO conjuguée); 1615cm^{-1} F ($\gtrless$C=C$\lessgtr$ conjuguée). Il s'agit du produit (XV) dont la structure sera confirmée par une dégradation par l'ozone.

Oxydation par l'hypobromite de sodium

Quantités de réactifs utilisés: 6g de soude, 75ml d'eau, 3 ml de brome, 3g de produit (II). Durée: 2 jours. Il n'y a pas de formation de bromoforme.

Hydrogénation du produit (II) déshydraté par l'acide paratoluène sulfonique.

11g2 (49,5mM), 20 ml d'alcool et environ 3g de Nickel de Raney sont mis dans une fiole à hydrogéner; pendant 22h30 le produit absorbe 1468ml d'hydrogène.

Le volume théorique pour une liaison éthylénique est 1200ml.

Après le traitement habituel on distille un produit E_6: 103-104° dont le spectre infrarouge ne présente que la bande cétonique à 1715cm^{-1} F. Il s'agit de la cétone cyclopentanique (XIV) $C_{14}H_{26}O$. Analyse: Calculée %: C 79,93 H 12,46; Trouvée %: C 79,66 H 12,23.

n_D^{18} 1,4496 $d^{21°}$ 0,901 Constante diélectrique ε : 7,55

Oxydation par l'hyponromite de sodium du produit (XIV)

Comme le produit (II), le produit (XIV) ne subit aucune réaction avec l'hypobromite de sodium.

Condensation avec l'aldéhyde anisique

On fait bouillir à reflux pendant 3 jours 2g8 de produit (XIV), 2g85 d'aldéhyde anisique, 30ml d'alcool absolu, 2ml de pipéridine fraîchement distillé et 1 ml d'acide acétique glacial. Le mélange brunit. Il ne cristallise pas au refroidissement. On le dilue dans 250ml d'eau, et fait une extraction à l'éther. L'éther éliminé sous vide, il reste une huile noire très visqueuse. On la met sur une colonne de 60g de florisil remplie avec l'éther de pétrole E: 50-60°. L'élution est faite par un mélange d'éther de pétrole et d'éther; on utilise 200ml pour chaque composition.

$\frac{P}{E} = \frac{\text{Pétrole}}{\text{Ether}}$

Fraction	Eluant	Bandes IR	Nature
1	Pétrole P	1700cm^{-1} M et les bandes aromatiques	huileuse
2	$\frac{\text{Pétrole}}{\text{Ether}}$: $\frac{8}{2}$	1670cm^{-1} M 1640cm^{-1} M et les bandes aromatiques	huileuse
3	$\frac{P}{E}$: $\frac{7}{3}$	1650cm^{-1} F, 1615cm^{-1} F, les bandes aromatiques	huileuse
4	$\frac{P}{E}$: $\frac{5}{5}$	1680cm^{-1} F, 1645cm^{-1} M, les bandes aromatiques	huileuse
5	$\frac{P}{E}$: $\frac{3}{7}$	1605cm^{-1}, les bandes aromatiques	cristallisé

Si le produit (XIV) était un dérivé du cycloheptanone, nous aurions normalement un des deux dérivés $C_{22}H_{32}O_2$; il serait dans les fractions 3 ou 4 qui ont des bandes cétoniques conjuguées. Ces fractions ne cristallisent pas et sont en trop faibles quantités pour pouvoir purifier par distillation; nous avons essayé de faire des semicarbazones. La fraction 4 donne une semicarbazone F: 204-205°. Analyse C 53,94 H 5,86 N 26,05; Théorie pour $C_{31}H_{41}O_3N_3$: C 73,92 H 8,21 N 0,34. Théorie pour $C_{23}H_{35}O_2N_3$: C 71,65 H 9,15 N 10,90.

Les cristaux obtenus dans la fraction 5, recristallisés dans l'éther fondent à 128-129°. Analyse: $C_{17}H_{26}O_4$: Calculée %: C 78,24 H 6,32; Trouvée: C 78,14 H 6,70.

L'absence de la bande cétonique sur le spectre infrarouge et le rapport H/C nous fait penser qu'il pourrait provenir uniquement de l'aldéhyde anisique. Aussi n'avons-nous pas poussé plus loin leurs études.

Hydrogénation catalytique du produit (II)

2g de produit (II) en solution dans l'éther sont hydrogénés sur Platine d'Adams. Pendant 16 h le produit absorbe 225 ml d'hydrogène. Le volume théorique pour le transformer en glycol est 212ml. Le platine décanté est lavé plusieurs fois à l'éther. Le produit hydrogéné distille à 145°: E_{20}: 145°. Analyse $C_{14}H_{28}O_2$: Calculé %: C 73,63 H 12,26; Trouvé % C 73,44 H 11,97. Dosage de Zérévitinoff: Volume calculé: 12cc5. Volume trouvé: 13cc2.

Dégradation du produit (XV) par l'ozone

2g de produit (XV) dissous dans 25ml de chloroforme sont soumis à l'action de l'ozone à -40° pendant 2h30. Le chloroforme est ensuite évaporé sous vide à température ambiante. L'ozonide est chauffé à reflux dans un mélange de 15ml d'eau et 10ml d'eau oxygénée à 110 volumes pendant 3h. On extrait la phase organique à l'éther, sépare la partie acide et la partie neutre: partie neutre: 100mg; partie acide: 1,6g. La partie acide est purifiée par distillation. Analyse $C_{12}H_{22}O_3$: Théorie %: C 67,25 H 10,35; Trouvée %: C 67,45 H 10,15.

Dosage d'acide: On met 139mg d'acide dans 2ml de soude N et titre en retour par l'acide chlorhydrique N /10 en présence de phénol phtaléine. Il faut utiliser 13ml6 d'acide chlorhydrique. Masse moléculaire $\frac{139}{0,65} = 212$. Masse moléculaire du céto acide (XVI) $C_{12}H_{22}O_3$: 214.

Le céto-acide (XVI) donne une semicarbazone F: 153-154°. Analyse: $C_{15}H_{25}O_3N_3$: Calculée %: C 57,54 H 9,29 N 15,49: Trouvée %: C 58,04 H 9,23 N 14,90.

Oxydation par l'hypobromite de sodium du céto acide (XVI)

1,2ml de brome est introduit lentement dans une solution de 2g3 de soude en pastilles dans 27ml d'eau à 3°. On ajoute à cette solution 1g de céto acide (XVI). Le mélange est agité pendant une nuit. Il se forme du bromoforme, reconnu par son odeur et sa densité. La solution est devenue incolore. On entraîne le bromoforme à la vapeur, extrait la phase aqueuse à l'éther et acidifié le reste par 5ml d'acide sulfurique concentré. On extrait de nouveau à l'éther. On sépare ainsi une phase neutre et une phase acide: phase neutre très faible, environ 100mg; phase acide: 700mg. Distillé, cet acide donne une analyse correspondant à la formule $C_{11}H_{20}O_4$: Analyse: Calculée %: C 61,09 H 9,32; Trouvée %: C 60,93 H 9,09.

Il s'agit de l'acide αβ di n-propyl glutarique.

Déshydratation par la méthode de Tchugaïf

On chauffe à reflux pendant 2h, 10g de produit (II), 2g de potassium, 25ml de toluène anhydre. Une colonne, remplie de potasse, branchée en haut de la colonne, assure un milieu anhydre. Il y a formation d'alcoolate de potassium solide au fond du ballon. Après refroidissement, on ajoute 5ml de sulfure de carbone et abandonne 24 h. Il y a une précipitation peu abondante. On ajoute 10ml d'iodure de méthyle et abandonne encore 11 jours. Puis, on chauffe à reflux pendant 2 h et laisse refroidir. On filtre sur büchner, distille à pression ordinaire la majeure partie du solvant. On lave le reste à neutralité, élimine l'éther et distille le produit sous vide. On obtient E_{10}: 120° 1g5; Résidu: 3g très visqueux. Le spectre infrarouge du produit E_{10}: 120° est identique à celui du cétol (II) initial.

Oxydation par l'acide perbenzoïque du produit (XIV)

L'acide perbenzoïque est préparé suivant la méthode de A. KERGOMARD (62). Quantités de réactifs utilisés: 42ml de lessive de soude, 36ml d'eau, 81 ml d'alcool, 25ml d'eau oxygénée à 110 volumes; la température est maintenue entre -5 et -10°. On ajoute ensuite 16ml de chlorure de benzoyle. A la solution d'acide perbenzoïque obtenue (245ml), on ajoute 100ml de méthanol et 7g299 de produit (XIV) (33mM). Après 24 h, on observe une consommation de 47,5mM de peracide. On ajoute le carbonate de soude pour détruire l'excès de peracide et on procède à l'extraction

habituelle après évaporation des solvants sous vide. On obtient, par distillation sous vide, environ 15ml de benzoate de méthyle E_{15}: 100° et 3g d'un produit E_{15}: 125°. Le spectre infrarouge de ce dernier est identique au spectre du produit (XIV). Nous avons refait deux fois cette manipulation, chaque fois nous retrouvons le produit initial.

Oxydation par l'acide paranitro perbenzoïque

Nous abandonnons dans l'ombre une solution de 1g de produit (XIV) et de 1g d'acide paranitro perbenzoïque dans 60ml de chloroforme pur. Il y a solubilité totale. Après quelques jours, on observe une cristallisation au fond de la fiole. Après purification par sublimation, ces cristaux fondent à 242° en tube scellé. Il s'agit de l'acide paranitrobenzoïque.

Après 30 jours, on sépare l'acide paranitrobenzoïque par filtration (420mg). On neutralise par la soude, évapore le solvant sous vide. Le résidu est saponifié par la potasse alcoolique (reflux de 2 heures). Après le traitement habituel on obtient par distillation un produit E_{15}: 132° (environ 500mg). Spectre infrarouge: 3380cm^{-1} M (OH associé), 1700cm^{-1} F($>$C=O non conjuguée), 1630cm^{-1} f ($>$C=C$<$). On chauffe à reflux pendant 2 h avec 0,8g de réactif T, 10,5 ml d'alcool, 0,8ml d'acide acétique. Fraction cétonique: environ 100mg. Spectre infrarouge: 1700cm^{-1}F identique au spectre du produit(XIV) . Fraction non cétonique: environ 150mg. Spectre infrarouge: 3380cm^{-1} F (OH associé), 1725cm^{-1} F ($>$C=O ester), 1630cm^{-1} M ($>$C=C$<$). On a probablement une faible quantité d'acétate et d'un dérivé cyclopenténique provenant d'une déshydratation du produit XVIII. La quantité de produit est trop faible pour être étudiée plus loin.

LE DIMÉTHYL 6-7 DODÉCADIÈNE 4-8-DIOL 6-7

$E_{0,2}$: 100-101° n_D^{19}: 1,4723 d_4^{20}: 0,905; Spectre infrarouge: 3350cm^{-1} F (OH associé), 1655cm^{-1} f (-CH=CH-), 973cm^{-1} F (-CH=CH-, déformation); Analyse: $C_{14}H_{26}O_2$: Calculée %: C 74,28 H 11,58; Trouvée %: C 74,48 H 11,49.

Dosage des hydrogènes mobiles: Volume trouvé: 21,4ml; volume calculé: 22,5ml.

Hydrogénation sur Platine d'Adams

On met dans une fiole à hydrogéner 12g de glycol (III), 30ml d'éther et 1g de Platine d'Adams. Pendant 8h le produit absorbe 2580ml d'hydrogène. Le volume théorique calculé pour deux liaisons éthyléniques est 2530ml.

Après avoir décanté le platine, on le lave abondamment à l'éther. L'éther est évaporé sous vide. On distille ensuite le glycol (XIX) $E_{0,4}$: 114-116°, n_D^{18} : 1,453 d_4^{19} : 0,898; Analyse: $C_{14}H_{30}O_2$: Calculée %: C 72,98 H 13,13; Trouvée: C 73,07 H 13,05.

Spectre infrarouge: 3350cm^{-1}F (OH associé).

Conservé à basse température, le produit (XIX) cristallise. Après plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole léger, on obtient un solide F: 35-37°.

Déshydratation du glycol (III)

a. Par l'acide phosphorique:

On entraîne à la vapeur un mélange de 10g de glycol (III), 3ml d'acide phosphorique à 85% et 30ml d'eau. Le produit rouge orange entraîné est redistillé. On obtient la cétone (XX) $C_{14}H_{24}O$: $E_{0,6}$: 84-85° n_D^{19}=1,4618 d_4^{19} : 0,851. Analyse: Calculée%: C 80,71 H 11,61; Trouvée%: C 80,81 H 11,83. Spectre infrarouge: 1705cm^{-1} F (>C=O), 1655cm^{-1} f (-CH=CH-), 973cm^{-1} (-CH=CH-, déformation).

Dosage de la fonction cétone par l'hydroxylamine: 90%.

Susceptibilité moléculaire:

Les mesures sont faites sur une balance de Curie-Cheneveau. On trouve X'_M: -95,7 10^{-6} valeur théorique calculée selon la formule du produit (XX): X_M = - 141,62 10^{-6}. Cet écart avec la valeur théorique montre la présence des radicaux libres paramagnétiques. Teneur en radicaux libres (32):

$$\frac{(-95,7 + 141,62)\ 10^{-6}}{1300 \times 10^{-6}} = 3,5\ \%$$

Le produit (XX) donne une dinitro-2-4 phénylhydrazone jaune $C_{20}H_{28}O_4N_4$ F:67°. Analyse: Calculée %: C 61,84 H 7,27 N 14,52; Trouvée %: C 61,86 H 6,98 N 14,53.

On peut obtenir la cétone (XX) par une agitation du glycol (III) avec son volume d'acide phosphorique à 50% pendant deux jours à la température ambiante.

b. En phase vapeur sur alumine.

On introduit très lentement une solution de 20g de glycol (III) dans 40ml de benzène anhydre, dans une colonne d'alumine Merck de 30cm de long et de 20mm de diamètre, chauffée à haute température et balayée par un courant d'azote sec. On a opéré dans les intervalles de températures suivants: 210-230°, 290-300°, 360-380°. Les meilleurs résultats sont obtenus entre 210° et 230°. L'introduction du glycol (III) dure 4 à 5 h. La solution benzénique obtenue est lavée à neutralité, séchée et distillée. On recueille une fraction $E_{0,8}$: 90-93°. Le résidu est faible (1 à 2ml). Une rectification sur une colonne à bande tournante d'environ 10 plateaux théoriques donne une fraction principale, identifiée comme étant le produit (XX), et environ 2 à 3g d'une fraction E_{20}: 111-113° dont les résultats d'analyse sont très voisins de la formule $C_{14}H_{22}$. Analyse: Calculée%: C 86,6 H 12,25; Trouvée C 88,25 H 11,65. Total 99,90.

Hydrogénation de la cétone (XX)

5g de cétone (XX) sont mis dans une fiole à hydrogéner avec 20ml d'éther et 1g de platine d'Adams. Pendant 2h45 le produit absorbe 1320ml d'hydrogène. Volume théorique: 1275ml. Après le traitement habituel on obtient le produit (XXI) $C_{14}H_{28}O$: n_D^{15} : 1,4450 d_4^{19} : 0,84. Analyse: Calculée % C 79,18 H 13,29. Trouvée % C 79,36 H 13,18. Spectre infrarouge: 1705cm^{-1} F fine ($\geq$C=O).

Oxydation au tétracétate de plomb du glycol (XIX)

On met dans une fiole munie d'un agitateur 3g de glycol (XIX), 10ml de benzène anhydre et 1 ml d'anhydride acétique. On ajoute en 20 minutes, sous agitation à 20°, 6g de tétracétate de plomb. Après 2 h on ajoute 30 ml d'acide sulfurique N et on filtre. On extrait à l'éther, lave la solution éthérée et on distille. On obtient 1g5 d'heptanone-2; n_D^{18} :1,410 d_4^{19} : 0,815. Semicarbazone F: 123°.

LE DI-n-PROPYL-4-5 OCTANEDIONE 2-7 (IV)

Le produit (IV) est séparé du cétol (II) par trois distillations successives à la colonne à bande tournante Haage. E_5: 130°. Spectre infrarouge: 1705cm^{-1} F. Bis dinitro-2-4 phénylhydrazone jaune recristallisée dans l'acétate d'éthyle:

Analyse: $C_{26}H_{34}O_8N_8$: Calculée %: C 53,23 H 5,99 N 19,10; Trouvée: 53,36 H 5,84 N 19,08.

Dosage de la fonction cétone par oximation par la méthode de DESSEIGNE (30).

On chauffe à reflux au bain-marie pendant 1heure 30 100mg de produit (IV), 5ml d'alcool, 5 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine N, 1,5ml de diéthylamine éthanol N. Après refroidissement on neutralise par l'acide chlorhydrique 0,1 N en présence de bleu de bromophénol.

Témoin: 12,7ml HCl: 0,1 N. Produit: 4,5ml. Il y a donc une libération de 0,82mM d'acide chlorhydrique. Valeur calculée pour deux fonctions cétone: 0,88.

Déshydratation par la potasse alcoolique

1g5 de produit (IV) est chauffé à reflux avec 10ml de potasse alcoolique à 10% pendant 3 h. Après refroidissement, le mélange est dilué par 100ml d'eau et extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée à neutralité et séchée. L'éther éliminé sous vide, on distille un produit E_{12}: 135-145° dont la semi-carbazone F: 150-161° ne subit pas de dépression quand on la mélange avec celle du produit(XV).

Laissé à température ambiante pendant une nuit dans la potasse alcoolique à 10%, le produit (IV) se déshydrate partiellement en produit (XV). Le spectre infrarouge n'a pas de bande hydroxyle qui puisse révéler la présence du cétol (II).

Oxydation par l'hypobromite de sodium

2,4ml de brome sont ajoutés lentement dans une solution de 4g5 de soude en pastilles dans 56ml d'eau, refroidie à 0-5°. On ajoute à cette solution 2g de produit (IV) et laisse agiter pendant une nuit à la température ambiante. La solution s'est décolorée et il y a formation de bromoforme. On entraîne le bromoforme à la vapeur d'eau et extrait la phase neutre à l'éther. On précipite la phase aqueuse par 2ml d'acide sulfurique concentré et extrait de nouveau à l'éther pour obtenir 1g5 d'acide. Purifié par distillation, cet acide cristallise. Recristallisé plusieurs fois dans l'éther de pétrole E : 55-60°, on obtient des aiguilles F: 90-92° dont l'analyse correspond à la formule $C_{12}H_{22}O_4$. Analyse: Calculée%: C 62,58 H 9,63; Trouvée %: C 62,62 H 9,41.

Dosage d'acide:

115mg d'acide sont mis dans 2ml de soude N; un titrage en retour par l'acide chlorhydrique N/10 donne: Essai à blanc: 20,1 ml; avec le produit: 10,2ml; différence: 9,9ml. La valeur théorique pour un diacide est 10ml.

C H A P I T R E II

RÉDUCTION DUPLICATIVE DE L'ISOBUTYLIDÈNE ACÉTONE ET ETUDES DES PRODUITS OBTENUS

Les méthodes opératoires sont les mêmes que pour la butylidène acétone.

A. Sur unamalgame préparé avec 80g de sodium, 13 Kg de mercure, recouvert de 100ml d'éther, maintenu à -30°, on fait tomber goutte à goutte une solution de 224g d'isobutylidène acétone dans 200ml d'éther et 1000ml d'eau. La réduction dure 3 heures environ. Après le traitement habituel, une première distillation donne: $E_{0,5}$: 62-70° $E_{0,4}$: 38-60° 36g; $E_{0,4}$: 60-65° 46g; $E_{0,4}$: 66-96°, 5g; $E_{0,4}$: 100-108° 92g; $E_{0,4}$: 108-119° 17g; Résidu distillable, 10g qui cristallise à froid.

Une deuxième distillation donne 46g de produit dihydrofurannique(I_a) et 98g de mélange. On chauffe à reflux le mélange pendant 2h30 dans 450ml d'alcool, 40ml d'acide acétique glacial et 75g de réactif T. Ce traitement permet de séparer 21g de glycol (III_a) et 48g de produits cétoniques.

Par une distillation sur une colonne à bande tournante Haage nous avons pu séparer le cétol (II_a) et la dicétone (IV_a). La dicétone (IV_a) cristallise à froid.

B. On prépare l'amalgame avec 76g de sodium et 12Kg de mercure.

On met dans un vase de 3 litres, 207g d'isobutylidène acétone, 500ml d'éther et 1000ml d'eau. On refroidit le mélange à 5° et on introduit très lentement dans ce mélange, sous une bonne agitation, l'amalgame de sodium. Après 6 h on a ajouté la totalité d'amalgame. On laisse agiter encore une nuit.

Après le traitement habituel on obtient 25g de produits de réduction simple 61g de dérivé (I_a), et 91g de mélange des produits (II_a), (III_a) et (IV_a). On traite 45g de ce mélange par 150g de réactif T (on ne peut pas traiter en une fois car

cela amènerait à utiliser un volume de 6 litres d'eau, difficile à manipuler), 350ml d'alcool et 35ml d'acide acétique pendant 2h30. On peut ainsi séparer 10g de glycol et 29g de fraction cétonique. Cette fraction cétonique redistillée donne 8g de produit (IV_a) cristallisé.

°

LE DIETHYL-2-5 ISOPROPYL-4 ISOPENTENYL-5 DIHYDRO-4-5 FURANNE

E_{14}: 103-106°; n_D^{18}: 1,14618 d_4^{20}: 0,955.

Constante diélectrique: ε^{20}: 2,77 R.M.: 60 Calculé: 63,55

Analyse: $C_{14}H_{24}O$: Calculé%: C 80,7% H: 11,61; Trouvé%: C 80,65 H: 11,88

Spectre infrarouge: 1675cm^{-1} F (>C=C<); 977cm^{-1} F (-CH=CH-trans, déformation

Hydrogénation

a) Sur Nickel de Raney.

1g926 de produit (I_a) sont mis dans une fiole à hydrogéner avec 10ml d'alcool et environ 1g de Nickel de Raney. Pendant 7 h le produit (I_a) absorbe 205 ml d'hydrogène, quantité théorique pour une liaison éthylénique: 210ml. Après le traitement habituel d'élimination du Nickel, du solvant, on distille le produit (V_a) E_{15}: 104°. Spectre infrarouge: 1657cm^{-1} M (>C=C<) et 977cm^{-1} F (-CH=CH- trans, déformation).

b) Sur Platine d'Adams.

1,826g de produit (I_b), 10ml d'éther sont hydrogénés en présence d'oxyde de platine. Pendant 5 jours le produit (I_b) absorbe 450ml d'hydrogène. Volume calculé pour deux liaisons éthyléniques: 420ml. On lave abondamment le Platine à l'éther, élimine l'éther sous vide, et on distille le produit. On obtient le produit saturé (VI_a) $C_{14}H_{28}O$ E_{13}: 102°. Analyse: $C_{14}H_{28}O$: Calculé %: C 79,18 H 13,29; Trouvé %: C 79,25 H 13,02.

Action d'un mélange acide acétique-acétate de sodium

On abandonne pour une nuit, à la température ambiante, 114g de produit (I_a), 34ml d'acide acétique à 90% et 34g d'acétate de sodium. On verse ensuite le mélange dans 1 litre d'eau. La phase organique séparée par décantation est neutralisée

avec une solution saturée de carbonate de sodium, extraite à l'éther puis distillé $E_{0,7}$: 70-89° 39g; $E_{0,7}$: 90-95° 8g; $E_{0,7}$: 98-103° 59g; $E_{0,7}$: 103-125° 4g; Résidu: 1g.

La fraction $E_{0,7}$: 98-103° est constituée en majorité de produit (VII_a). Spectre infrarouge: 3320cm^{-1} M (-OH associé), 1675cm^{-1} F ($\geq C=C \leq$); 977cm^{-1} F (-CH=CH-trans, déformation). Elle se déshydrate particllement au cours de la distillation.

Dosage de Zéréwitinoff: Volume théorique: 15ml, Trouvé: 12ml.

L'analyse donne une valeur approchée de la théorie $C_{14}H_{26}O_2$: Analyse $C_{14}H_{26}O_2$: Calculée%: C 74,28 H 11,58; Trouvée%: C 75,11 H 11,34; $C_{14}H_{24}O$: Calculée %: C 80,71 H 11,61.

La deuxième fraction $E_{0,7}$: 103-125° correspond à l'acétine ($VIII_a$) de formule $C_{16}H_{28}O_3$. Analyse $C_{16}H_{28}O_3$: Calculée %: C 71,60 H 10,52; Trouvée %: C 71,30 H 10,66.

Spectre infrarouge: 1725cm^{-1} F ($\geq C=O$ d'ester); 1670cm^{-1} M ($\geq C=C \leq$); 975cm^{-1} F (-CH=CH-trans, déformation).

Hydrogénation du produit (VII_a)

a) Sur Nickel de Raney en présence de potasse alcoolique.

35g de produit (VII_a) sont agités dans l'autoclave avec 16ml d'alcool, 8ml de potasse alcoolique 2 N et environ 2g de Nickel de Raney. L'autoclave est chauffé à 90° sous une pression de 100 Kg d'hydrogène pendant 20 h. Après le traitement habituel, lavage, sèchage et élimination de solvant, on distille le produit: E_2: 78-84° 7g; E_2: 90-118° 2g; E_2: 120-134° 23g.

La dernière fraction redistillée donne le glycol saturé (XI_a): E_1: 126-130°. Spectre infrarouge: 3200cm^{-1}F (OH associé).

Analyse $C_{14}H_{30}O_2$: Calculé%: C 72,98 H 13,13; Trouvé%: C 73,12 H 13,08.

Le dosage de Zéréwitinoff: Volume trouvé: 30,5ml; Calculé: 31,4ml.

b) Sur Platine d'Adams.

Afin de diminuer au maximum les risques de déshydratation totale du produit (VII_a) engagé, nous avons opéré sous pression.

15g de produit (VII_a) sont hydrogénés dans l'autoclave à 20° sous 90 Kg de pression d'hydrogène pendant 30 minutes en présence de 20 ml d'éther et d'environ 1g de Platine d'Adams. Après un lavage soigné du Platine par l'éther, et élimination de l'éther sous vide, la distillation donne le dérivé complètement saturé (VI_a) E_1: 75°. Son spectre infrarouge ne présente pas de bande éthylénique et est identique au produit obtenu par hydrogénation du produit (I_a) sur Platine.

La même hydrogénation effectuée en présence de deux gouttes de lessive de soude conduit toujours au produit (VI_a).

c) Sur Nickel Platiné.

17g de produit (VII_a) sont mis dans une fiole à hydrogéner sous pression avec 30 ml de potasse alcoolique 0,4 N et environ 3g de Nickel Platiné.

La pression initiale d'hydrogène est de 64 Kg à 20°. Elle est montée à 75 Kg à 60°. Après 20 h on arrête l'autoclave et on procède aux opérations habituelles de récupération du catalyseur, de lavage et d'élimination du solvant. La distillation donne [illegible] le glycol saturé (XI_a).

Isomérisation du produit (I_a)

a) Par l'acide acétique

15g de produit (I_a), 20ml de cyclohexane et 10 gouttes d'acide acétique glacial sont agités dans l'autoclave rempli de gaz carbonique, à 100° pendant 7 h. La pression initiale du gaz carbonique à 20° est de 5 Kg. Elle est montée à 30 Kg sous l'effet de la chaleur. Après le traitement habituel de lavage au carbonate de soude, à l'eau, et élimination du solvant, on distille le produit: E_{15}: 50-90° 2g; E_{15}: 90-125° 0,5g; E_{15}: 120-133° 6g. Résidu: 5g cristallise à froid.

Après une redistillation de la troisième fraction sur une colonne à bande tournante Haage d'environ 50 plateaux théoriques, on obtient deux produits E_5: 110° ($XIII_a$) et E_6: 122° ($XIII_a$).

b) En phase vapeur sur oxyde de zinc.

Dans un tube à catalyse de 24mm de diamètre rempli sur une longueur de 20cm d'oxyde de zinc pur mélangé de pierres ponces, chauffé à 295°, on fait tomber très lentement un mélange de 15ml de produit (I_a) et 15ml de benzène anhydre. La préparation du tube et du catalyseur est comme indiqée au chapitre (I). Après élimination du solvant, on distille: E_3: 86-92° 2g; E_3: 93-98° 6g; Résidu: 2g distillable.

Par une deuxième distillation de la deuxième fraction sur une colonne Haage on obtient les produits (XII_a) et ($XIII_a$) dont les spectres infrarouges sont identiques aux produits obtenus avec l'acide acétique.

Etude du produit (XII_a) E_7: 110°

Spectre infrarouge : 1710cm^{-1} F (>C=O non conjuguée, 1600cm^{-1} M. (>C=C< conjuguée), 970cm^{-1} F (-CH=CH- trans, déformation), 890cm^{-1} F (CH_2=C < déformation).
Spectre ultra-violet: λ_{max}: 231,3 mμ , ε :7900

Analyse: $C_{14}H_{24}O$: Calculée %: C 80,71 H 11,61; Trouvée %: C 80,38 H 11,32

Semicarbazone $C_{15}H_{27}ON_3$: F: 126°: Analyse $C_{15}H_{27}ON_3$: Calculée% C 67,88 H 10,26 N 15,83; Trouvée % C 67,61 H 10,23 N 15,81

Dégradation par l'ozone

2g de produit (XII_a), dissous dans 23ml de chloroforme, sont ozonisés à -20° pendant 1 heure. Le chloroforme est évaporé sous le vide de la trompe, à la température ambiante, il reste une huile presque incolore. On ajoute 20ml d'eau et 10ml d'eau oxygénée à 110 volumes, et on chauffe à reflux pendant 3 h avec un balayage d'azote exempt de gaz carbonique. Le gaz, à la sortie, est barboté dans une solution de baryte saturé, puis dans une solution de dinitro 2.4 phényl hydrazine. On observe une précipitation de carbonate de baryum. Après refroidissement, la solution est rendue alcaline par la soude, ce qui permet de séparer une fraction neutre et une fraction acide. Fraction neutre: 156mg. Fraction acide: 1g424.

Chromatographie de la phase acide sur silice: (37).

La silice est désactivée par l'acide chlorhydrique 10 N pendant 24 h, puis lavée à l'eau, à l'alcool, à l'éther, et séchée à l'étuve pendant une nuit. Sur 12g de cette silice, on fait couler goutte à goutte 7ml d'acide sulfurique 0,5 N (phase stationnaire). On prend soin que la silice ne colle pas aux parois de l'erlenmeyer. On ajoute 60 ml de chloroforme pur pour former une bouillie homogène, et on la verse surune colonne de 12mm de diamètre. La silice occupe une hauteur de 20cm après un bon tassage. La fraction acide provenant de l'ozonide est dissoute dans 2ml de chloroforme et versée sur la colonne de silice. On élue la colonne par un mélange de 92% de chloroforme et 8% de butanol tertiaire, et les fractions recueillies sont titrées par la soude 0,1 N en présence de phénol phtaléine.

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Volume	6ml	2,5	3	3	4	3	3	3	3	33	6	6	12	12	12
NaOH N/10	25	12	12	13	16	7	4	4	3	1	3	2	2	2	2

Les acides contenus dans les fractions 1 et 5 sont extraits après acidification, et distillés.

La fraction 1 donne un acide dont l'analyse correspond à la formule $C_8H_{14}O_3$. Analyse: Calculée%: C 60,74 H 8,92; Trouvée%: C 60,96 H 8,85. Elle donne une dinitro-2-4 phénylhydrazone jaune F: 152°. Analyse $C_{14}H_{18}O_6N_4$: Calculée%: C 49,70 H 5,36 N 16,56; Trouvée%: C 49,84 H 5,38 N 16,83.

L'acide extrait de la fraction 2 est mis dans une solution d'hypobromite de sodium obtenu à partir de 0,5ml, 1g de soude en pastilles et 10ml d'eau. Il apparaît aussitôt un léger trouble et, après 1 h, on observe au fond une gouttelette d'huile lourde et l'odeur caractéristique du bromoforme. On laisse une nuit, on ajoute 0,5ml de solution saturée de bisulfite de sodium pour détruire l'excès d'hypobromite de sodium, on lave la phase aqueuse à l'éther, on l'acidifie par l'acide sulfurique concentré, et on l'extrait de nouveau. L'acide obtenu cristallise au bout de quelques jours. Il s'agit de l'acide isopropyl-2 succinique $C_7H_{12}O_4$, recristallisable dans le benzène. F: 120°. Analyse: Calculée%: C 52,49 H 7,55; Trouvée%: C 52,53 H 7,90. La fraction 5 distillée donne l'acide isobutyrique $C_4H_8O_2$. Analyse Calculée%: C 54,53 H 9,15; Trouvée%: C 54,67 H 9,11.
Elle donne un ester bromophénacylé F brut: 72-77°. Recristallisé dansun mélange méthanol-eau, il fond à 77°, en accord avec (39)

Etude du produit ($XIII_a$) E_6: 122°

La chromatographie en phase vapeur sur un support de diéthylène glycol succinate du produit ($XIII_a$) révèle un seul pic.

Spectre infrarouge: 1705cm^{-1} F ($>C=O$ non conjuguée), 1610cm^{-1} M ($=C-C=$ conjuguée), 848cm^{-1} M ($>C=CH-$ déformation). Spectre ultraviolet: λ_{max}: 243mμ, ε : 10000 Il y a un écart de 11mμ avec le λ_{max} du produit (XII_a).
Analyse $C_{14}H_{24}O$: Calculée %: C 80,71 H 11,61; Trouvée%: C 80,69 H 11,49.

Il donne une semicarbazone: F: 155-156° dont l'analyse correspond à la formule $C_{15}H_{27}ON_3$. Analyse: Calculée%: C 67,88 H 10,26 N 15,87; Trouvée%: C 67,43 H 10,24 N 15,83.

Dégradation par l'ozone

1g6 du produit ($XIII_a$) sont ozonisés à -30° en présence de 30ml de chloroforme pendant 45 minutes. Le chloroforme éliminé sous vide, on chauffe à reflux l'ozonide avec 20 ml d'eau et 10ml d'eau oxygénée à 110 volumes pendant 3 h avec balayage d'azote. A la sortie, le gaz barbotte dansune solution de dinitro-2-4 phénylhydrazine. Il y a une précipitation abondante de phénylhydrazone jaune. Après refroidissement, la phase aqueuse est rendue alcaline par la soude et extraite à l'éther. Ceci permet de séparer une phase neutre et une phase acide. Phase neutre: 400mg; Phase acide: 530mg.

La chromatographie en phase vapeur sur diéthylène glycol succinate de la phase neutre révèle deux pics de corps très volatils et un troisième à point d'ébullition plus élevé qu'il n'est pas difficile de séparer par distillation. On distille la phase neutre dans une petite colonne de 1ml chauffé pendant 1 h au bain-marie à pression ordinaire pour éliminer les corps volatils constitués vraisemblablement d'acétone; ceux-ci, recueillis, on termine leur élimination en tirant à la trompe. Ensuite on chauffe le ballon au bain métallique à 170°, il distille un corps E_{25}: 72° dont la chromatographie en phase vapeur présente un seul pic. Analyse $C_9H_{16}O_2$: Calculée%: C 69,19 H 10,32; Trouvée%: C 68,94 H 9,81. Il s'agit de la γ dicétone. Celle-ci donne une bis dinitro phénylhydrazone jaune; recristallisée dans l'acétate d'éthyle, elle fond à 155°; son analyse correspond à la formule $C_{21}H_{24}O_8N_8$: Analyse: Calculée%: C 48,83 H 4,68 N 21,70; Trouvée% C 49,27 H 4,99 N échantillon épuisé.

174mg de cette dicétone sont soumis à l'action d'une solution d'hypobromite de sodium obtenue à partir de 0,5ml de brome, 1g de soude en pastilles et 10ml d'eau. Il y a une précipitation immédiate de bromoforme, reconnu par sa densité et par son odeur caractéristique. On laisse une nuit à la température ambiante, le lendemain on détruit l'excès d'hypobromite par une solution saturée de bisulfite de sodium. On extrait la phase neutre à l'éther et on libère la fraction acide par l'acide sulfurique concentré. Abandonné plusieurs jours au frigidaire cet acide n'a

pas cristallisé, sans doute est-il souillé d'acide sulfurique. Il est en trop faible quantité pour être distillé.

L'analyse de la fraction volatile ne correspond pas à la formule C_3H_6O de l'acétone, ce qui n'est pas surprenant car on a deux pics très approchés en chromatographie gazeuse.

Analyse: C_3H_6O; Calculée %: C 62,2 H 10,93; Trouvée %: C 65,81 H 9,75.

La dinitro-2-4 phénylhydrazone recueillie à la sortie des gaz donne un point de fusion commençant à 109-115° et une fusion totale à 144-155°.

- Chromatographie circulaire sur papier Whatman n°1 (41):

Le papier Whatman est imprégné de nitrométhane saturé d'éther de pétrole, ce qui constitue la phase stationnaire, puis séché par un courant d'air chaud. On dépose au milieu de cette feuille de papier une goutte d'une solution de dinitro-2-4 phénylhydrazone dans le chloroforme. La phase mobile constituée par l'éther de pétrole (E: 55°) saturé de nitrométhane est amenée sur la tache de produit par une mèche de coton. L'élution est faite dans une enceinte close saturée des deux solvants utilisés. Après 2h on voit deux anneaux nettement séparés, le petit anneau plus épais que l'autre est constitué de dinitro-2-4 phénylhydrazone de l'acétone, et le grand anneau correspond au dérivé du formol. Un essai à blanc fait dans les mêmes conditions donne les mêmes résultats.

- Chromatographie sur colonne.

La colonne est constituée par 16g de pâte de cellulose pour chromatographie, imprégnés de 5ml de nitrométhane saturée d'éther de pétrole et sèchés. Tassés dans une colonnne de 12mm de diamètre ils occupent une hauteur de 13cm. L'éther de pétrole (F:55°) saturé de nitrométhane sert d'éluant. Les fractions éluées sont évaporées sous vide, les points de fusion des résidus sont représentés ci-dessous:

N°d'ordre	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Fusion totale	105°	122°	135°	155°	160°	160°	167°	167°	110°	130°	120°	124°	124°

N° d'ordre	14	15
Fusion totale	124°	123°

Les dinitro-2-4 phénylhydrazones des tubes 12 - 13 - 14 réunies et recristallisées dans un mélange alcool-eau fondent à 126-127°. Elles ne donnent pas de dépression avec la dinitro-2-4 phénylhydrazone de l'acétone.

Les fractions 5 - 6 - 7 - 8 recristallisées donnent la dinitro-2-4 phénylhydrazone du formol.

°

LE MÉTHYL-1 DIISOPROPYL-3-4 ACÉTYL-5 CYCLOPENTANOL-1 (II_a)

Produit sublimable

Le chromatogramme en phase vapeur, sur silicone comme support, de la fraction cétonique séparée à l'aide du réactif T révèle 5 pics. Par une distillation fractionnée sur une colonne à bande tournante Haage: on sépare une fraction E_1: 101° et une autre fraction E_1: 103-107°. La fraction suivante cristallise dans le récepteur et on est obligé d'arrêter la distillation. La fraction E_1: 103-107° cristallise partiellement à froid. On sépare ces cristaux, les recristallise dans l'éther de pétrole, et les sublime à 130° sous 15mm de mercure. Spectre infrarouge: 3500cm^{-1} f (-OH libre), 3300cm^{-1} F (-OH associé), 1690cm^{-1} F (C=O), 1645cm^{-1} f due probablement à une déshydratation partielle du produit. Cette déshydratation se ferait très facilement et serait la cause des mauvaises analyses:

Analyse: $C_{14}H_{26}O_2$: Calculée%: C 74,28 H 11,58; Trouvée%: C 75,54 H 10,94.

$C_{14}H_{24}O$ Calculée%: C 80,71 H 11,61.

Dosage de l'hydrogène mobile par la méthode de Zérewitinoff: Volume trouvé: 10^{cc}, Volume calculé: $10^{cc}2$.

Dosage de la fonction cétone par la méthode de Desseigne: 81mg de produit (0,36mM) libère 0,32 mM d'acide chlorhydrique.

Dinitro-2-4 phénylhydrazone: Cristaux rouges F: 192°. Analyse $C_{20}H_{28}O_4N_4$: Calculé % C 61,84 H 7,27 N 14,42; Trouvée%: C 62,07 H 6,91 N 14,54.

Le produit s'est déshydraté pendant la réaction de formation du dinitro-2-4 phénylhydrazone. Semi-carbazone: F: 179-180°. Analyse $C_{15}H_{27}ON_3$: Calculée%: C 67,98 H 10,27 N 15,86; Trouvée%: C 68,38 H 9,79 N 15,88.

Produit liquide. E_1 : 101°

L'analyse chromatographique en phase vapeur, sur silicone comme support, révèle un seul pic.

Spectre infrarouge: 3350cm-1 F (OH associé); 1705cm-1 F (>C=O). Analyse $C_{14}H_{26}O_2$: Calculée%: C 74,75 H 11,58; Trouvée%: C 74,75 H 11,40. Semicarcazone: F: 174-175°. Analyse $C_{15}H_{27}O_2N_3$: Calculée%: C 63,57 H 10,31 N 14,83; Trouvée%: C 63,62 H 10,26 N 15,03.

Hydrogénation catalytique sur Platine d'Adams

2g de produit liquide E_1 : 101° sont mis dans une fiole à hydrogéner avec 30ml d'éther et environ 500mg d'oxyde de platine. Pendant 6 jours le produit absorbe 268ml, la valeur théorique pour une molécule d'hydrogène est 212ml. Après un lavage abondant du platine par l'éther, et élimination du solvant, le produit cristallise. Recristallisé dans l'éther de pétrole, on obtient un β glycol. Analyse $C_{14}H_{28}O_2$: Calculée %: C 73,63 H 12,36; Trouvée %: C 73,34 H 12,37. Spectre infrarouge: bande à 3180cm-1 (OH associé).

Déshydratation du produit (II_a)

a) par l'acide paratoluène sulfonique:

10g de produit (II_a), 25ml de benzène anhydre, 0,4g d'acide paratoluènesulfonique sont chauffés à reflux pendant 6 h dans une colonne Dean et Stark. On recueille 0,8ml d'eau. Après le traitement habituel on obtient à la distillation $E_{0,6}$: 76° 5g; $E_{0,6}$: 76-82° 2g; Résidu 2g.

Le spectre infrarouge de la fraction $E_{0,6}$: 76° présente: 1715cm-1 F (>C=O non conjuguée), 1680cm-1 F (>C=O conjuguée), 1660cm-1 F (>C=C< non conjuguée); 1630cm-1 F (>C=C< conjuguée). Comme dans le cas du dérivé (II), on a ici un mélange de cétones éthyléniques, conjuguée et non conjuguée.

b) par l'acide phosphorique:

14g de produit (II_a) sont chauffés au bain-marie pendant 2h en présence de 8ml d'acide phosphorique à 85% et de 3ml d'alcool. Après refroidissement l'acide est éliminé par un lavage au carbonate de sodium puis à l'eau. Le produit obtenu après distillation, donne un spectre infrarouge semblable à celui du paragraphe a)

c)par la potasse alcoolique:

5g de produit (II_a) sont chauffés à reflux avec 20ml de potasse alcoolique à 10% pendant 3h. Après le traitement habituel, on obtient une huile E_{20}: 125-130°. L'analyse chromatographique sur un support de silicone donne un pic important à côté d'un autre très faible identifié comme provenant du produit (II_a) initial. Spectre infrarouge: 1660cm-1 F (>C=O conjuguée); 1620cm-1 F (>C=C< conjuguée). Analyse $C_{14}H_{24}O$: Calculée %: C 80,71 H 11,61; Trouvée %: C 80,48 H 11,48. Semicarbazone: F: 187-188° $C_{15}H_{27}ON_3$. Analyse: Calculée %: C 67,88 H 10,26 N 15,83, Trouvée %: C 67,83 H 10,28 N 15,94.

Hydrogénation catalytique du mélange de cétones éthyléniques

7g007 du mélange de cétones éthyléniques sont mis dans une fiole à hydrogéner avec 30ml d'alcool et environ 2g de Nickel de Raney, et hydrogénés à la pression ordinaire. Pendant 42 h le produit absorbe 930ml d'hydrogène. Le volume théorique pour une liaison éthylénique est 870ml. Après le traitement habituel le produit hydrogéné distille à $E_{0,4}$: 82°. n_4^{20} : 1,4572 d_4^{20} 0,872 R.M.: 65,5 Calculé: 64,7. Spectre infrarouge: Bande cétonique à 1715cm-1 F. Analyse $C_{14}H_{26}O$: Calculée %: C 79,93 H 12,46; Trouvée %: C 79,72 H 12,30.

Oxydation par l'hypobromite de sodium de la cétone (XIV_a)

Quantité de produits utilisés: 13g5 de soude en pastilles, 160ml d'eau, 7ml de brome, 7g376 de produit XIV_a. Durée: 2 jours à la température ambiante. Il n'y a pas de formation de bromoforme.

Dégradation par l'ozone du produit (XV_a)

2g5 de produit (XV_a) dissous dans 26ml de chloroforme pur et refroidi à - 40° sont soumis à un courant d'ozone pendant 2h. Le chloroforme est ensuite éliminé sous vide à la température ambiante. Il reste dans le ballon une huile visqueuse à laquelle on ajoute 15ml d'eau et 10ml d'eau oxygénée à 110 volumes, et on chauffe à reflux pendant 3 h. Après refroidissement on ajoute la soude caustique pour séparer une fraction acide et une fraction neutre: Fraction neutre: environ 200 mg, Fraction acide: 2g.

On distille l'acide dans une petite colonne Crismer E_4: 160-165°. L'acide cristallise à froid. Recristallisé dans l'éther de pétrole léger il ne donne pas

un bon point de fusion. D'autres solvants tels que le benzène, l'éther, le dioxanne donnent pas de meilleurs résultats.

Analyse $C_{12}H_{22}O_3$: Calculée %: C 67,25 H 10,35; Trouvée %: C 66,92 H 10,33.

Il donne une semicarbazone: F: 205°. Analyse: $C_{13}H_{25}O_3N_3$: Calculée %: C 57,54 H 9,29 N 15,49; Trouvée %: C 58,03 H 9,67 N 15,31.

LE TETRAMETHYL-2,5,6,9 DÉCADIÈNE-3,7 DIOL-5,6

$E_{0,2}$: 97° n_D^{15}: 1,4710 d_4^{19}: 0,902. Spectre infrarouge: 3395cm^{-1} F (OH associé), 1663cm^{-1} f (-CH=CH-), 975cm^{-1} F (-CH=CH-trans, déformation)

Analyse $C_{14}H_{26}O_2$: Calculée %: C 74,26 H 11,58; Trouvée %: C 74,31 H 11,82.

Dosage des hydrogènes mobiles: Volume calculé: 22ml, Trouvé: 21 ml.

Hydrogénation catalytique du produit (III_a)

4g5 de glycol (III_a) en solution dans 30ml d'éther sont hydrogénés sur 1g de Platine d'Adams. Pendant 2h30 le glycol (III_a) absorbe 1015ml d'hydrogène. Volume théorique: 870ml.

Après le traitement habituel, on obtient le produit (XIX_a) $C_{14}H_{30}O_2$: n_D^{18} 1,4528 $d_4^{15,5}$ 0,904. Analyse $C_{14}H_{30}O_2$: Calculée %: C 72,98 H 13,13; Trouvée % C 72,80 H 13,34.

Conservé à basse température, le glycol (XIX_a) cristallise. Après plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole léger on obtient deux sortes de cristaux: F: 27-29° et F: 35-37°.

Déshydratation du glycol (III_a)

- A) Par l'acide phosphorique :

On entraîne à la vapeur d'eau un mélange de 15g de glycol (III_a), 3ml d'acide phosphorique à 85 % et 30ml d'eau. Le produit rouge entraîné est redistillé. On obtient la cétone éthylénique (XX_a) $C_{14}H_{24}O$. $E_{0,8}$: 78° n_D^{20} 1,4582 d_4^{19} 0,835. Analyse: Calculée %: C 80,71 H 11,61; Trouvée %: C 80,94 H 11,68.

Semicarbazone $C_{15}H_{27}ON_3$: F: 119°. Analyse: Calculée %: C 67,88 H 10,26 N 15,83; Trouvée % C 67,96 H 10,24 N 15,62.

Dinitro-2-4 phénylhydrazone jaune $C_{20}H_{28}O_4N_4$. Analyse: Calculée % C 61,84 H 7,17 N 14,42; Trouvée %: C 61,65 H 7,40 N 14,32

Spectre infrarouge: 1705cm^{-1} F ($\geq$C=O), 1650cm^{-1} f (-CH=CH-), 973cm^{-1} F (-CH=CH-trans, déformation).

- Susceptibilité moléculaire.

Les mesures sont faites sur une balance de Curie-Cheneveau X_M = -83,2 10^{-6} Valeur calculée pour la formule (XX_a): X'_M = -141,62 10^{-6}.

Cet écart avec la valeur théorique montre la présence des radicaux libres paramagnétiques. Teneur en radicaux libres $\frac{(-83,2 + 141,52)\ 10^{-6}}{1300\ 10^{-6}}$ = 4,5 %.

- Régénération du produit (XX_a) à partir de sa semicarbazone:

On chauffe à reflux pendant 4h, 2g de semicarbazone, 2g d'acide phtalique et 40ml de propylène glycol à 30%. On neutralise le mélange par la soude, et on entraîne à la vapeur. Le produit entraîné est distillé; on obtient ainsi le produit (XX_a) pur incolore. $E_{8,5}$: 80° (température du bain) n_D^{20} : 1,4532 d_4^{20} : 0,846. Analyse $C_{14}H_{24}O$: Calculée %: C 80,71 H 11,61; Trouvée %: C 80,99 H 11,17

- B) En phase vapeur sur alumine:

On introduit très lentement une solution de 20g de glycol (III_a) dans 40ml de benzène anhydre, dans une colonne d'alumine Merck de 30cm de long sur 20mm de diamètre, chauffée à 220-230° et balayée par un courant d'azote sec. L'introduction dure 5 h. La solution benzénique obtenue est lavée à neutralité. Après élimination du solvant on distille sous vide: $E_{0,6}$: 69-76° (5g), $E_{0,6}$: 76-78° (10g). Résidu: 2g. La fraction $E_{0,6}$: 76-78° est composée du produit (XX_a) identifié par son spectre infrarouge et sa dinitro-2,4 phénylhydrazone.

Hydrogénation de la cétone (XX_a)

On met dans une fiole à hydrogéner 3g de produit (XX_a), 0g4 de Platine d'Adams et 20ml d'éther. Pendant 2h35 le produit absorbe 725ml d'hydrogène.

Après le traitement habituel on obtient la cétone saturée (XXI_a) $C_{14}H_{28}O$ $E_{0,6}$: 78-80° $n_D^{15,5}$ 1,4410. Spectre infrarouge: 1703cm^{-1} F ($\geq$C=O). Analyse: Calculée %: C 79,18 H 13,29; Trouvée %: C 79,39 H 13,33.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone jaune $C_{20}H_{32}O_4N_4$: F: 81°. Analyse: Calculée %: C 61,20 H 8,22 N 14,28. Trouvée %: C 61,38 H 8,28 N 14,04.

Oxydation par le tétracétate de Plomb

On met dans une fiole munie d'un agitateur 2g9 de glycol (III_a), 10ml de benzène anhydre et 10ml d'anhydride acétique. On ajoute pendant 20 minutes, sous agitation, 6g de tétracétate de plomb. On maintient la température à 20°. Après 2h d'agitation on ajoute 30ml d'acide sulfurique N et on filtre. On extrait à l'éther, lave à neutralité et on élimine le solvant. On obtient la méthyl isoamylcétone E_{45}: 63° n_D^{20} 1,4139 d_4^{19} 0,818. Semicarbazone F: 140°

LE DIISOPROPYL-4-5 OCTANEDIONE 2-7 (IV_a)

F: 86-87°; Spectre infrarouge: 1705cm^{-1} F et 3370cm^{-1}M. Analyse $C_{14}H_{26}O_2$: Calculée %: C 74,28 H 11,58; Trouvée %: C 74,58 H 11,39. Semicarbazone: F 174° Analyse: $C_{15}H_{31}O_3N_3$: Calculée %: C 59,77 H 10,37 N 13,94; trouvée %: C 59,38 H 10,26 N 14,01.

Dinitro-2-4 phénylhydrazone jaune: F: 219°. Analyse: $C_{26}H_{34}O_8N_8$: Calculée %: C 53,23 H 5,84 N 19,10; trouvée %: C 53,30 H 5,80 N 19,08.

Déshydratation par la potasse alcoolique

1g5 de produit (IV_a) et 10ml de potasse alcoolique à 10% sont chauffés à reflux pendant 5h. Après le traitement habituel, on distille un produit E_{20}: 114° dont le spectre infrarouge est identique à celui du produit (XV_a). Le résidu de la distillation cristallise après une nuit. Les cristaux lavés et recristallisés dans l'éther de pétrole fondent à 86°. Il s'agit de la dicétone (IV_a) initiale.

Un essai fait à la température ambiante, en vue d'obtenir l'intermédiaire (II_a) donne les mêmes résultats. Les spectres infrarouges ne révèlent jamais de bande hydroxyle.

Oxydation par l'hypobromite de sodium

Dans une solution d'hypobromite de sodium préparée à partir de 4g65 de soude en pastilles, 56 ml d'eau et 2,4 ml de brome, on introduit 1g5 de dicétone (IV_a). On agite pendant 20 h à la température ambiante. La solution est devenue incolore et il y a formation de bromoforme. On entraîne le bromoforme à la vapeur d'eau, puis on extrait la phase aqueuse à l'éther. On acidifie la phase aqueuse par

l'acide sulfurique concentré, le diacide libéré cristallise. On le recristallise dans l'acétone; F: 198-199°.

- Dosage de l'acide obtenu: Dans un erlenmeyer de 50 ml on met 255mg d'acide et 30ml de soude N/10 et on titre en retour par l'acide chlorhydrique N/10 en présence de phénolphtaléine. Essai à blanc: 2,82 ml. Avec le produit 0,72 ml. Différence: 2,1 ml. Valeur théorique pour un diacide: 2,2 ml. Analyse : $C_{12}H_{22}O_4$: Calculée %: C 62,58 H 9,63; trouvée %: C 62,53 H 9,48.

CHAPITRE III

PRÉPARATION DE QUELQUES DÉRIVÉS DIHYDROFURANNIQUES DU TYPE (XXII)

ET ÉTUDE DE LEURS ISOMÉRISATIONS

PRÉPARATION DE L'HYDROXYTÉTRAHYDROFURANNIQUE (VII_b)

On chauffe au bain d'eau à 60° pendant 3 h un mélange de 140g de tétraméthyl-2,3,3,5 isobutényl-2 dihydro-2,3 furanne (I_b) 48ml d'acide acétique à 95% et 41g5 d'acétate de sodium fondu. Après refroidissement, on dilue le mélange dans 1 litre d'eau et on extrait la fraction organique à l'éther. La solution éthérée est neutralisée pendant une nuit par du carbonate de sodium, lavée, sèchée. L'éther éliminé, on distille le produit sous un vide poussé: E_1: 48-62° 10g; E_1: 63-69° 12g; E_1: 70-75° 102g; Résidu: 6g. On ne distille pas la fraction E_1: 70-75° car elle se déshydrate. Spectre infrarouge: 3370cm^{-1} F (OH associé); 1670cm^{-1} ($\rangle C=C\langle$), n_D^{18}: 1,4692 (Nahum donne n: 1,467). Dosage de Zérewitinoff: 85 %.

HYDROGÉNATION DU PRODUIT(VII_b)

Les hydrogénations sont faites à l'autoclave. On met quelques billes de verre dans la fiole à hydrogéner pour empêcher une agglomération du catalyseur. Les résultats obtenus dans quelques hydrogénations types sont représentés dans un tableau au chapitre III de la partie théorique.

Le spectre infrarouge du produit (V_b) montre l'absence de la bande caractéristique du groupement hydroxyle. La bande éthylénique à 1670cm^{-1} reste invariable. Une hydrogénation directe du produit (I_b) effectuée dans les mêmes conditions que l'expérience n°1 donne le même produit (V_b) reconnu par son spectre

infrarouge. Sur le spectre infrarouge du produit (VI_b) on n'observe aucune bande caractéristique des grouments hydroxyle ou éthylénique.

Le γ glycol éthylénique (X_b) se présente sous deux formes, liquide et solide:

- Forme cristallisée: F: 74-75° cristallisable dans l'éther de pétrole moyen. Spectre infrarouge: Bande à 3200cm-1 F (-OH associé), Bande à 1675cm-1 M (liaison éthylénique).

Analyse: $C_{12}H_{24}O_2$: Théorie %: C 71,95 H 12,08; Trouvé %: C 72,10 H 12,06.
Dosage des hydrogènes mobiles: Volume calculé: 14,1 ml; Trouvé: 14 ml.

- Forme liquide: $E_{0,8}$: 126°; n_D^{20} : 1,4650; d_4^{20} : 0,989.
Spectre infrarouge identique à celui du produit cristallisé.
Analyse: $C_{12}H_{24}O_2$: Théorie %: C 71,95 H 12,08; Trouvé %: C 72,02 H 11,99.
Dosage des hydrogènes mobiles: Trouvé 16,8 ml; Calculé: 17,6 ml.

HYDROGENATION SUR PLATINE D'ADAMS DU GLYCOL (X_b)

10g de glycol (X_b) en solution dans 15ml d'éther sont hydrogénés dans l'autoclave sous une pression de 100 Kg et à une température de 100° pendant 6 h en présence de 1g de platine. Après le traitement habituel de lavage du catalyseur, d'élimination du solvant, le produit cristallisé. Recristallisés dans l'éther de pétrole moyen, ces cristaux fondent à 93°. C'est le γ glycol saturé (XI_b). Spectre infrarouge: bande à 3130cm-1 F (-OH associé); absence de bandes éthyléniques. Analyse: $C_{12}H_{26}O_2$: Théorie %: C 71,23 H 12,95; Trouvé %: C 71,62 H 12,91. Dosage des hydrogènes mobiles: Trouvé: 24 ml; Calculé: 24,4 ml.

OXYDATION PAR L'ANHYDRIDE CHROMIQUE DU γ GLYCOL (X_b)

Dans 47ml de pyridine fraîchement distillée sur potasse, on ajoute par petites quantités 4g7 d'anhydride chromique. La température est maintenue aux environs de 7°. L'anhydride chromique forme avec la pyridine un complexe jaune abondant. A cette suspension jaune, on ajoute, sous agitation, une solution de 3g de glycol (X_b) dans 30 ml de pyridine, puis on abandonne le mélange pendant une nuit à la température ambiante. On verse le mélange dans 1 litre d'eau et on

extrait à l'éther. La solution éthérée lavée à l'eau, on distille la majeure partie de l'éther à la pression ordinaire, puis on élimine le reste d'éther et le peu de pyridine présent par un vide de 15mm de mercure à 50°. Ensuite on distille un produit E_{13}: 85-95°, à la deuxième distillation on a E_{13}: 75° n_D^{20} : 1,4591. Le spectre infrarouge de ce produit est identique au produit (I_b). Analyse: $C_{12}H_{20}O$: Théorie %: C 79,94 H 11,18; Trouvée %: C 79, 63 H 11,37.

OXYDATION PAR L'ANHYDRIDE CHROMIQUE DU γ GLYCOL (XI_b)

On suit la même méthode que précédemment. Quantité de réactifs utilisés 12g de glycol (XI_b), 18g d'anhydride chromique, 250 ml de pyridine, 2500 ml d'eau. Après le traitement habituel, on distille: $E_{0,8}$: 57-67° 1g; $E_{0,8}$: 67° 9g. Résidu: 1g5 cristallisé. Le spectre infrarouge de la fraction $E_{0,8}$: 67° présente une bande à 3330cm^{-1} (-OH associé). On n'observe pas de bande éthylénique. Le dosage de Zéréwitinoff donne un hydrogène mobile. Volume trouvé: 12,4ml, volume calculé: 12,2ml.

Analyse: $C_{12}H_{24}O_2$. Théorie %: C 71,95 H 12,08; Trouvée %: C 72,77 C 11,91 $C_{12}H_{22}O$: Théorie %: C 79,06 H 12,16.

Après deux distillations successives, la fraction $E_{0,8}$: 67° est complètement déshydratée, et on obtient le produit ($XXII_b$) pur: E_{15}: 78° n_D^{19} : 1,4500 d_4^{20} : 0,862. Constante diélectrique: Σ = 3,09. Analyse: $C_{12}H_{22}O$. Théorie %: C 79,06 H 12,16 Trouvée %: C 79,01 H 11,94.

Spectre infrarouge: Bande éthylénique à 1670cm^{-1} M.

Les cristaux séparés du résidu, recristallisés fondent à 93°. C'est le glycol (XI_b) initial.

ISOMÉRISATION DU PRODUIT ($XXII_b$)

a) EN PRÉSENCE D'ACIDE ACÉTIQUE

On met dans l'autoclave 12g de produit ($XXII_b$), 50ml de cyclohexane pur et 0,2ml d'acide acétique à 90%. On purge l'autoclave au gaz carbonique, puis on y enferme 11 Kg de ce même gaz. L'autoclave est ensuite chauffé à 150° pendant 14h. Après refroidissement, on sort le produit, le lave au carbonate de sodium

puis à l'eau. On élimine le solvant et on distille:
E_4: 56-64° 1g; E_4: 64-66° 4g; Résidu: 5g.

Sous un vide plus poussé on obtient du résidu un produit $E_{0,6}$: 130-133° incolore.

b) EN PHASE VAPEUR SUR OXYDE DE ZINC

Dans un tube à catalyse de 24mm de diamètre, rempli sur une longueur de 20cm, d'oxyde de zinc pur mélangé de pierres ponces, chauffé à 390-400°, on fait tomber très lentement une solution de 15g de produit ($XXII_b$) dans 15ml de benzène anhydre. Le mode opératoire est comme indiqué dans le chapitre I. Après élimination du solvant on distille sous vide:
E_{12}: 45-64° 0g8; E_{12}: 68-75° 1g; E_{12}: 75-80° 0g5; E_{12}: 85-90° 7g. Résidu: 1g

Les spectres infrarouges des fractions E_4: 64-66° obtenue en a), et E_{12}: 85-90° obtenue en b), sont identiques. Il s'agit donc du même produit.

ÉTUDES DES PRODUITS OBTENUS

A) FRACTION E_4: 64-66°

Spectre infrarouge: 1715cm^{-1} F ($\geq$C=O non conjugué), 1670cm^{-1} M ($\geq$C=CH-), 852cm^{-1} M ($\geq$C=CH- , déformation).

Chromatographie en phase vapeur sur silicone comme support: un pic.

Analyse: $C_{12}H_{22}O$: Théorie %: C 79,06 H 12,16; Trouvée %: C 78,87 H 12,11.
Semicarbazone: $C_{13}H_{25}ON_3$ F: 154-155°; Analyse: Théorie %: C 65,23 H 10,53 N 17,56; Trouvée %: C 65,49 H 10,52 N 17,75.

La structure ($XXIII_b$) proposée pour cette fraction est confirmée par une dégradation par l'ozone. 1g5 du produit ($XXIII_b$) en solution dans 25ml de chloroforme, refroidi à -30°, est soumis à l'action d'un courant d'ozone pendant 45 minutes. Le chloroforme est éliminé sous vide, à la température ambiante. On chauffe à reflux pendant 3 h l'ozonide en suspension dansun mélange de 10 ml d'eau et de 10 ml d'eau oxygénée à 110 volumes. Après refroidissement, on sépare la fraction acide par une addition de soude, et on extrait la fraction neutre à l'éther.
Fraction neutre: 510 mg; Fraction acide: 332 mg.

L'analyse chromatographique en phase vapeur sur silicone comme support de la fraction neutre, montre deux pics dont le rapport de surface est d'environ 1/10;

le deuxième pic peut correspondre au produit initial. La grande différence de temps de rétention de ces deux pics nous a permis d'obtenir le produit correspondant au premier pic par une simple distillation sur une petite colonne Crismer: E_{16}: 85°. Il s'agit de la γ dicétone ($XXIV_b$). $C_8H_{14}O_2$. Analyse: Théorie %: C 67,57 H 9,93; Trouvée %: C 66,94 H 10,03.

Elle donne une bisdinitro-2-4 phénylhydrazone jaune $C_{20}H_{22}O_8N_8$. F: 222-223°. Analyse: Théorie %: C 47,80 H 4,41 N 22,30; Trouvée %: C 47,93 H 4,51 N 22,55.

Oxydation par l'hypobromite de sodium de la γ dicétone ($XXIV_b$)

On prépare une solution d'hypobromite de sodium à partir de 1 g de soude en pastilles, 10 ml d'eau et 0,5 ml de brome. On met dans cette solution environ 100mg de produit ($XXIV_b$) et on agite. Il y a formation immédiate de bromoforme, reconnu par son odeur et par sa densité. Après une nuit, on procède au traitement habituel pour séparer le diacide attendu. On obtient l'acide α,α diméthyl succinique. F: 140-142° (49).

Nous n'avons pas pu obtenir l'acide isobutyrique pur à partir de la fraction acide séparée après l'hydrolyse de l'ozonide.

B) FRACTION LOURDE $E_{0,6}$: 130-133°

Spectre infrarouge: 1685cm^{-1} f ($\geq$C=O conjuguée), 1655cm^{-1} f ($\geq$C=C$\leq$ conjuguée).

Analyse: $C_{12}H_{22}O$: Trouvée %: C 79,06 H 12,16; Trouvée %: C 79,12 H 11,90

Masse moléculaire par la méthode de RAST (50).

48mg de produit sont intimement mélangés avec 513mg de camphre bisublimé. Point de fusion du mélange: F: 63-65°. D'où $M = \frac{39,7 \times 48 \times 1000}{11 \times 513} = 340$. Valeur calculée pour un dimère: 364.

Dosage de la fonction cétone par la méthode de Desseigne: on trouve 15% de cétone

Oxydation par l'anhydride chromique du glycol (XI)

On prépare une suspension de complexe anhydride chromique-pyridine à partir de 20g d'anhydride chromique et 180 ml de pyridine (voir paragraphe glycol XI_b). On ajoute à cette suspension une solution de 15g de glycol (XI) dans 80 ml de pyridine et on abandonne une nuit à la température ambiante.

Après le traitement habituel on obtient le produit (XXII) E_1: 78° (10g), on

récupère 5g de glycol (XI). Spectre infrarouge: une bande éthylénique à 1670cm-1M
Analyse: $C_{14}H_{26}O$: Théorie %: C 79,93 H 12,46 Trouvée %: C 79,92 H 12,39.

ISOMERISATION DU PRODUIT (XXII)

a) EN PRÉSENCE D'UNE TRACE D'ACIDE ACÉTIQUE

4g de produit (XXII), 40 ml de cyclohexane pur et 0,1 ml d'acide acétique glacial sont mis dans l'autoclave sous une pression de 5 Kg de gaz carbonique. On chauffe l'autoclave à 130° pendant 4h. Après le traitement habituel, on distille un produit E_7: 105-110° (2g). Résidu: 1g.

Spectre infrarouge: 1710cm-1 F ($\geq C=O$ non conjugué), 1640cm-1 M ($\geq C=C \leq$), 890cm-1 M ($CH_2=C \leq$).

b) EN PHASE VAPEUR SUR OXYDE DE ZINC

On remplit le tube à catalyse d'oxyde de zinc et de pierres ponces (pour le mode opératoire, voir chapitre I). On chauffe le tube à catalyse à 425-430° et on y fait tomber très lentement une solution de 6g de produit (XXII) dans 12ml de benzène anhydre. Après le traitement habituel on distille:
E_7: 85-95° 1g5; E_7: 105-110° 0g5; E_7: 111° 2g. Résidu distillable: 1g.

Le spectre infrarouge de la fraction E_7: 111° est identique à celui obtenu avec le produit du paragraphe a).

Analyse: $C_{14}H_{26}O$: Théorie %: C 79,93 H 12,46; Trouvée %: C 79,90 H 12,35.

Dégradation par l'ozone du produit (XXIII).

1g du produit (XXIII) en solution dans 25 ml de chloroforme refroidi à -30° est soumis à un courant d'ozone pendant 40 minutes. Après le traitement habituel d'hydrolyse de l'ozonide on obtient 422mg de fraction neutre et 320mg de fraction acide. La fraction neutre est constituée par une γ dicétone dont la monosemicarbazone se cyclise en un dérivé du dihydropyridazine. F: 142°.

Analyse: $C_{14}H_{25}ON_3$: Théorie %: C 66,89 H 10,03; Trouvée %: C 66,91 H 10,18 échantillon épuisé.

Nous n'avons pu obtenir le formol.

OXYDATION PAR L'ANHYDRIDE CHROMIQUE DU GLYCOL (XI_a)

On opère comme pour le glycol (XI_b). Quantité de produits utilisés: 23g de glycol (XI_a) dissous dans 80 ml de pyridine, et 25g d'anhydride chromique en suspension dans 180 ml de pyridine. On obtient 15g de produit ($XXII_a$): E_7: 82° et 4g de glycol (XI_a). Spectre infrarouge: une bande éthylénique à 1670cm^{-1} M.

Analyse: $C_{14}H_{26}O$: Théorie %: C 79,93 H 12,46; Trouvée %: C 79,78 H 12,29.

ISOMÉRISATION DU PRODUIT ($XXII_a$)

a) EN PRÉSENCE D'UNE TRACE D'ACIDE ACÉTIQUE

10g de produit ($XXII_a$), 30 ml de cyclohexane pur et 0,1 ml d'acide acétique glacial sont chauffés à 70° dans l'autoclave sous 10 Kg de gaz carbonique pendant 15 h. Après le traitement habituel, on distille:

E_7: 97° 1g5; E_7: 105-110° 4g; Résidu: 3g.

Fraction E_7: 105-110°. Spectre infrarouge: 1710cm^{-1} F ($\geq$C=O non conjuguée); 1640cm^{-1} M ($\geq$C=C$\leq$ non conjuguée); 893cm^{-1} M (CH_2=C$\leq$ déformation).

La chromatographie en phase vapeur sur silicone comme support donne un seul pic. Analyse : $C_{14}H_{25}O$: Théorie %: C 79,93 H 12,46; Trouvée %: C 79,74 H 12,32. Semicarbazone: $C_{15}H_{29}ON_3$: F: 94-95°. Analyse $C_{15}H_{29}ON_3$: Théorie%: C 67,37 H 10,93 N 15,72; Trouvée %: C 68,06 H 11,00 N 15,80

b) EN PHASE VAPEUR SUR OXYDE DE ZINC

On opère comme pour le produit (XXII). Quantité de produits utilisés: 11g de produit ($XXII_a$), 17 ml de benzène anhydre; température: 425-430°.

On obtient à la distillation: E_7: 65-82° 0g4; E_7: 85° 1g7; E_7: 90-103° 0g5; E_7: 105° 5g3. Résidu distillable: 1g.

Le spectre infrarouge de la fraction E_7: 105° est identique à celui obtenu avec la fraction E_7: 105-110° du paragraphe précédent. La chromatographie en phase vapeur sur silicone donne aussi un seul pic.

Dégradation par l'ozone du produit ($XXIII_a$).

1g5 de produit ($XXIII_a$) en solution dans 25 ml de chloroforme sont soumis à un courant d'ozone pendant 30 minutes à -30°. Après le traitement habituel d'hydrolyse de l'ozonide on sépare: fraction neutre: 810mg, fraction acide:240mg.

La chromatographie en phase vapeur de la fraction neutre sur silicone comme support donne un seul pic. Il s'agit de la γ dicétone. Celle-ci donne une monosemicarbazone qui se cyclise en un dérivé dihydropyridazine F: 188-189°. Analyse: $C_{14}H_{25}ON_3$: Théorie %: C 66,89 H 10,03 N 16,72; Trouvée %: C 66,98 H 10,20 N 17,00.

Nous n'avons pu isoler de dérivés caractéristiques du formol.

CHAPITRE IV

BUTYLIDÈNE ACÉTONE

RÉDUCTION PAR LE ZINC ET L'ACIDE ACÉTIQUE

Dans un ballon à trois cols, de 3 litres, muni d'un agitateur, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, on met 224g (2 moles) de butylidène acétone, 500 ml d'eau, 300 ml d'éther et 150 g de zinc en poudre Prolabo. On refroidit à -5°, puis on ajoute lentement 400 ml d'acide acétique (6,8 moles) sous une agitation vigoureuse. L'addition dure 48 h. A trois reprises, on introduit dans le ballon du zinc en poudre, pour arriver à utiliser un total de 300g de zinc (4,6 moles). Après la réduction, le pH du milieu est voisin de 5. On filtre sur un büchner, extrait à l'éther, et on lave la solution éthérée au carbonate de sodium, puis à l'eau. On sèche sur du sulfate de soude, on élimine à l'éther, et on distille sous vide: E_{12}: 48-90° 75g; E_{12}: 90-118° et $E_{0,2}$: 78-92° 30g; $E_{0,2}$: 95-99° 15g; $E_{0,2}$: 100-102°: 55g; $E_{0,2}$: 107-115°: 7g; Résidu: 5g.

Après une deuxième distillation, on obtient: E_{13}: 113-114° 37g (produit I) et $E_{0,2}$: 95-96° 53g (mélange). On traite 53g de mélange par 36g de réactif T, 350 ml d'alcool et 35 ml d'acide acétique pendant 2h30. Après le traitement habituel, on obtient 24g de glycol (III) et 15g5 de fraction cétonique. Par la dinitro-2,4 phénylhydrazone, on peut évaluer à 4,5 % la teneur en δ dicétone dans la fraction cétonique.

RÉDUCTION PAR LE MAGNÉSIUM ET L'ACIDE ACÉTIQUE

Dans un ballon à trois cols muni d'un agitateur, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, on met 100g de butylidène acétone (0,44 mole), 250ml d'acétone, 120ml d'eau et 40g de magnésium. On refroidit à -10° et on ajoute

lentement, par l'ampoule à brome, 200 ml d'acide acétique (3 moles); l'addition d'acide dure 6 h. Au cours de cette addition, on introduit à trois reprises 35g de magnésium, de façon à utiliser un total de 75g de magnésium (3,089 moles). On agite encore 2 h., puis on ajoute dans le ballon 1 litre d'éther. On filtre sur büchner, sépare la phase éthérée, et on extrait la phase aqueuse (pH=5) à l'éther. On lave la solution éthérée au carbonate de sodium, à l'eau et on la sèche sur du sulfate de soude. Après élimination de l'éther, on distille sous vide: E_{12}: 48-95° 35g; $E_{0,2}$: 74-103° 21g; $E_{0,2}$: 103-110° 27g; Résidu: 3g. Après une deuxième distillation, on obtient 18g de produit (I) et 25g de mélange. On traite ce mélange au réactif T et on obtient 13g de glycol (III), 7g de fraction cétonique. La teneur de dicétone (IV) dans ce mélange est évaluée à 29%.

ISOBUTYLIDÈNE ACÉTONE

RÉDUCTION PAR LE ZINC ET L'ACIDE ACÉTIQUE

Les conditions opératoires sont celles utilisées pour la butylidène acétone. Quantité de produits utilisés: 214g d'isobutylidène acétone; 500ml d'eau, 300 ml d'éther, 300g de zinc en poudre, 400 ml d'acide acétique. Après le traitement habituel, on obtient, par distillation: E_{14}: 53-80° 52g; E_{14}: 80-90° 4g; $E_{0,2}$: 75-80° 40g; $E_{0,2}$: 82-86° 35g; $E_{0,2}$: 90-95° 75 g; résidu: 2g.

Après une deuxième diistillation, on obtient 48g de produit (I_a) et 94g de mélange. Ce mélange, traité par le réactif T pendant 2h, donne 65g de glycol (III_a) et 19g de fraction cétonique.

RÉDUCTION PAR LE MAGNÉSIUM ET L'ACIDE ACÉTIQUE

Quantité de produits utilisés: 112g d'isobutylidène acétone, 240 ml d'eau, 100 ml d'acétone, 150 ml d'éther, 40g de magnésium en poudre et 200ml d'acide acétique. Le mode opératoire est comme pour la butylidène acétone. On obtient par distillation: E_{41}: 72° 65g; $E_{0,2}$: 85-95° 5g; $E_{0,2}$: 65-80° 7g5; $E_{0,2}$: 83° 9g; $E_{0,2}$: 85-95° 11g; résidu: 3g. Après une deuxième distillation, on obtient 8g de produit(I_a) et 16g de mélange. Du mélange on sépare 10g de glycol (III_a) et 2g5 de fraction cétonique.

BIBLIOGRAPHIE

1) R. HEILMANN et G. de GAUDEMARIS, Bull. Soc. chim., I957, 112

2) E.N. ECOTT et R.P. LINSTEAD, J. chem. Soc., I930, 132, 905

3) B. FURTH, Thèse, Paris, I96I

4) A. GIRARD et G. SANDULESCO, Helv. chim. Acta, I936, 19, 1095

5) M. PAGET, Thèse, Paris, I955

6) E.G. HOFFMANN, Ann. Chem., I958, 618, 276

7) Travail inédit

8) R. PAUL, Bul. Soc. chim., I950, [illegible], 520

9) L.E. SCHNIEPP, J. amer.chem. Soc., I947, 69, 672

10) Ch. GLACET, Thèse, Paris, I947

II) R. PAUL, C.R. Acad. Sci., I939, 208, 587 et
Bull. Soc. chim., I939, 6, II62

I2) R. NAHUM, C.R. Acad. Sci., I954, 238, 2091
M. KOLOBIELSKI: C.R. Acad. Sci., I953, 237, 1717

I3) M. DELEPINE et A. HOREAU, Bull. Soc. chim., I937, 4, 31

I4) R. PAUL, Bull. Soc. chim., I940, 7, 3I6
T. KARIYONE, Bull. Soc. chim., I926, 40, 974
H.E. BURDICK et H. ADKINS, J. amer.chem. Soc., I934, 56, 438

I5) J. WIEMANN et Mme SA LE THI THUAN, Bull. Soc. chim., I958, 199

I6) J. WIEMANN, P. CASALS et Nicole LEFEVRE, Bull. Soc. chim., I962, 310

I7) C.L. WILSON, J. amer.chem. Soc., I947, 69, 3002

I8) D.A. ARMITAGE et C.L. WILSON, J. amer.chem. Soc., I959, 2437

I9) Mme SA LE THI THUAN, Thèse, Paris, I953.

20) L.J. BELLAMY, The Infrared Spectra of complex Molecules, Methuen and C°, Londres, I958.

2I) A.E. GILLAM, An Introduction to electronic Absorption Spectroscopy in organic Chemistry, Arnold, Londres, I954.

22) FITTIG GLASER, Ann. Chem., I899, 304, 188

23) R. PAUL, Bull. Soc. chim. I952, 19, 808

24) N.J. LEONARD, J. amer. chem. Soc., I957, 79,156

25) KUHN, ROTH, Helv. chim. Acta, I958, 221, fasc. I et
PREGL, Quantitative organic Microanalysis, Churchill, Londres, 4me éd., p.167

26) J. WIEMANN et Monique JON, Bull. Soc. chim., I960, 937.

27) TCHUGAF, Ann. Chim., I940, 388, 280
P.Cr. STEVENS, J. amer.chem. Soc., I932, 54, 3736

28) S.L. FRIESS et A.H. SOLOWAY, J. amer. chem. Soc., I95I, 73, 3968

29) M. VILKAS, Bull. Soc. chim., I959, 140I

30) G. DESSEIGNE, Bull. Soc. chim., I945, 12, 967

3I) C.K. INGOLD, Structure and Mechanism in organic Chemistry, Cornell University Press, New-York, I953, p. 188

32) E. MULLER, Ber., I954, 87, 934, 1605

33) J. WIEMANN et Mme SA LE THY THUAN, Bull. Soc. chim., I959
M. TIFFENEAU et P. WEILL, C.R. Acad. Sci., I937, 204, 490,
E. BAUM, C.R. Acad. Sci., I937, 204, 595

34) D.M. COWAN, J. chem. Soc., I940, 171

35) W.S. RAPSON, J. chem. Soc., I940, 99

36) LAWRENCE STEIN, J. amer. chem. Soc., I952, 1041,
Frederic W. SCHULER, J. amer. chem. Soc., I950, 3155

37) R. RAVEUX et J. BOVE, Bull. Soc. chim., I957, 369 et 376

38) Frank TUTIN, J. amer.chem. Soc., I907, 91, 274

39) VOGEL, Practical organic Chemistry, Longmans a. Grenn, New-York, Londres, I956, p. 365

40) P.R. MAXTED, J. chem. Soc., I926, 2180, 2182

4I) E. LEDERER, Chromatographie en Chimie organique et biologique. T.I, Masson, Paris, I959, p.432

42) Y. NAVES, Bull. Soc. chim., I950, 797

43) G. FREYLON, Ann. Chim., I9I0, 19, 559

44) E. SCHMITT, Ber. I872, 5, 604

45) R. NAHUM, Thèse, Paris, I958

46) G.I. POSS, J. amer. chem. Soc., I953, 425

47) M. KOLOBIELSKI, Thèse, Paris, I954

48) GRIGNARD, Traité de Chimie organique, Masson, I950, Paris, Tome VII, p. 1410

49) TIEMANN, Ber., I897, 30, 260

50) VOGEL, Practical organic Chemistry, Longmans Green, New-York Londres, I956, p. 1037

5I) Ch. GLACET, Ann. Chim., I947 (12) - 2 - 293

52) J. WIEMANN, R. MONOT, J. GARDAN, C.R. Acad. Sci., I957, 245, 1771

53) R. PASTERNAK, Helv. chim. Acta, I948, 31, 753
Ch. PREVOST, P. SOUCHAY, Ch. MALEN, Bull. Soc. chim., I953, 78
S.G. MAIRANOVSKU, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., I96I, 12, 2I40
J. DANOV et POLIEKTOF, J. gen. Chem. (U.R.S.S.), I96I, XXXI, vol. 12, 3870

54) J. WIEMANN, Bull. Soc. chim., I960, 1454

55) J. WIEMANN et J. KOSSANYI, C.R. Acad. Sci., I958, 247,
et travail inédit.

56) R. MONOT, Thèse, Paris, I960

57) J.B. BENTLEY, K.B. EVERARD, J. chem. Soc., I949, 2957
G. LEROY, Bull. Soc. chim.belges, I96I, 70, 110

58) L.Y. PASCAL, Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, I959

59) R. JON, Thèse, Paris, I96I

60) G. VAVON, R. DULOU, N. LOZAC'H, Manipulations de Chimie organique, Masson, Paris, I946, p. 125

6I) G. VAVON, R. DULOU, N. LOZAC'H, Manipulations de Chimie organique, Masson Paris, I946, p. 235

62) Benjamin T. BROOKS et Williams B. BROOKS, J. amer. chem. Soc., I933, 55, 4309
A. KERGOMARD et Mlle J. BIGON, Bull. Soc. chim., I956, 486

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE APPLIQUÉE AUX COMPOSÉS PRÉSENTANT LE GROUPEMENT CARBONYLE

Vu et approuvé :

Paris, le 14 Mars 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

VU

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

DEUXIEME THÈSE

Propositions données par la Faculté

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE
APPLIQUÉE AUX COMPOSÉS
PRÉSENTANT LE GROUPEMENT CARBONYLE

Vu et approuvé :

Paris, le 11 Mars 1952

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marie ZAMANSKY

VU

Le Doyen de l'Institut de Chimie,

Jean ROCHE